

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIO CESAR DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS BASEADOS EM  
POLI(ARILENO ÉTER SULFONA) SULFONADOS RETICULADOS E PRODUÇÃO DE  
MEMBRANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

Belo Horizonte – MG

Fevereiro de 2016

JÚLIO CESAR DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS BASEADOS EM POLI(ARILENO ÉTER SULFONA) SULFONADOS RETICULADOS E PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

Belo Horizonte – MG

Fevereiro 2016

*“O pessimista vê dificuldade em cada oportunidade;  
o otimista vê oportunidade em cada dificuldade.”*

**Winston Churchill**

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me oferecido tantas boas oportunidades ao longo da vida e, além disso, por ter me concedido a capacidade e a tenacidade para aproveitá-las.

Aos amigos e mestres Maria Elisa S. R. e Silva e Roberto F. S. Freitas, por terem me recebido de braços abertos e terem me oferecido a chance de fazer parte deste grupo de profissionais fantásticos que é o Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros”. Vocês dois certamente fizeram a diferença na minha vida e ficarão marcados para sempre nela.

A todos os integrantes do Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” pelo apoio para a execução deste trabalho, em especial à Ana Luisa Abranches Simões pela fundamental contribuição no andamento e à execução do trabalho. Suas contribuições e sugestões, além da disponibilidade incondicional, foram fundamentais nesta caminhada.

A FCA pela oportunidade de frequentar este curso de pós-graduação e aos colegas de trabalho pelo suporte e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus familiares que sempre me deram amor e força. A minha esposa Kelley que sempre me acolheu nos momentos de angústia e incerteza e me trouxe de volta ao caminho da força e da perseverança. As minhas pequenas Gabriela e Carolina, a quem dedico este trabalho. Vocês três são as minhas musas, para quem eu faço tudo.

Acima de tudo, o mais importante serão as amizades e o aprendizado promovido pelos anos de convívio frutífero e enriquecedor.

---

**RESUMO**

SOUZA, J. S. Síntese e caracterização de novos polímeros baseados em poli(arileno éter sulfona) sulfonados reticulados e produção de membrana para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC. 2016. 323 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

No presente trabalho foi realizada uma ampla revisão bibliográfica sobre as células a combustível e, em especial, sobre a célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC). Foram abordadas questões relacionadas ao seu princípio de funcionamento, seus constituintes, modo de operação, vantagens e limitações. Em seguida, a revisão foi focada nas membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM). Aspectos como o histórico de desenvolvimento, tipos de polímeros e resultados obtidos foram abordados. A partir dessa revisão, verificou-se que as membranas poliméricas reticuladas possuem um grande potencial de aplicação em PEMFC. Essas membranas apresentam características fundamentais para atender às necessidades do setor, possuem alta condutividade protônica com baixa umidificação, possibilitando sua operação em células a combustível de alta temperatura. Os polímeros baseados nas poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas (SPAES) apresentaram resultados promissores e foram escolhidos como sistemas a serem estudados. Optou-se pela síntese de uma SPAES reticulável sintetizada por policondensação dos monômeros bisfenol-A (BFA), 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA), bis(4-clorofenil)sulfona (CFS) e bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS). Os monômeros BFA e CFS foram adquiridos no mercado e analisados pelas técnicas de FTIR e TG, que mostraram a sua aplicabilidade direta na síntese. O monômero ABFA, também adquirido no mercado, foi analisado pelas técnicas de FTIR, TG e HPLC, por meio das quais se verificou que a presença de contaminantes com apenas um ponto de reação poderiam ser limitantes para a polimerização. Este efeito foi, porém, descartado mais tarde à luz de evidências posteriores. O monômero SCFS foi sintetizado a partir do CFS e analisado pelas técnicas de FTIR, TG e DSC, cujos resultados evidenciaram a sua elevada higroscopicidade. A partir dos quatro monômeros realizou-se a síntese dos polímeros com diferentes graus de sulfonação e de reticulação, conferidos pela combinação das proporções dos monômeros.

A rota de síntese dos polímeros foi estudada e otimizada, uma vez que a rota ordinária, proposta em literatura, não se mostrou eficaz. Durante esta etapa verificou-se que a reação de polimerização ocorreu eficazmente, porém, que os polímeros obtidos apresentavam-se solúveis em água, contrariamente a expectativa baseada na literatura. O procedimento de recuperação dos polímeros foi estudado e um novo processo baseado na desestabilização da solução em meio ácido foi proposto. Nove polímeros foram finalmente sintetizados, com bons rendimentos mássicos, tendo como base um modelo de planejamento de experimentos com dois fatores (teor de monômeros ABFA e SCFS) e três níveis (25%, 50% e 75%). Estes polímeros foram reticulados por meio de reticulação termicamente iniciada com peróxido de benzoíla. Verificou-se que, destes polímeros, quatro apresentaram resultados de reticulação negativos, o que foi associado à qualidade do monômero SCFS. Os cinco polímeros reticulados demais apresentaram aspecto seco, frágil e quebradiço. Em ensaios de caracterização por FTIR foram verificadas as bandas características dos monômeros ABFA e SCFS, indicativos da sua incorporação no polímero. A proporção dos monômeros ABFA nos polímeros sugeriu a possibilidade de incorporação diferenciada dos monômeros nos polímeros, o que poderia ter reflexos sobre a eficiência de reticulação dos polímeros. Os ensaios de fração de gel mostraram resultados de reticulação satisfatórios, superiores a 70% m/m. As análises termogravimétricas (TGs) mostraram a presença de contaminação dos polímeros com os solventes de síntese além de umidade, sobretudo naqueles não tratados para a sua forma ácida. Além disso, as TGs mostraram que todos os polímeros são estáveis a temperaturas superiores a 300°C. Os ensaios por calorimetria exploratória diferencial (DSC) corroboraram as observações obtidas por meio das análises termogravimétricas. Os ensaios para a determinação da capacidade de troca iônica (IEC) dos polímeros reticulados mostrou baixa incorporação dos monômeros SCFS, responsáveis pela condução protônica das membranas, o que foi atribuído à incorporação seletiva dos monômeros durante a polimerização. Ensaios de absorção de umidade e inchamento apresentaram resultados promissores para os polímeros com menor teor de SCFS, reflexo direto e incontestado da baixa incorporação dos monômeros SCFS, contudo. Por outro lado, os polímeros com maiores teores de SCFS apresentaram elevadas taxas de absorção de água e inchamento, sobretudo a temperaturas elevadas, resultando inclusive em perdas de propriedades mecânicas e fragmentação. Os resultados sugeriram uma baixa densidade de reticulação dos polímeros, apesar dos bons resultados de fração de gel obtidos. Com isso, os polímeros obtidos e estudados apresentaram-se frágeis e quebradiços, com baixo potencial para a condutividade protônica

---

e elevada tendência à absorção de umidade e inchamento, mostrando-se inadequados para a aplicação pretendida. Os resultados mostraram que os sistemas estudados precisam ser mais profundamente entendidos, sobretudo no que diz respeito ao grau de polimerização e a regularidade estrutural (copolímeros em bloco ou aleatórios). Estas características são fundamentais para uma melhor compreensão dos polímeros e do seu comportamento visando o ajuste da rota de polimerização e de reticulação, com vistas à obtenção de materiais adequados ao emprego em células PEMFCs.

Palavras-chave: Célula a combustível com eletrólito polimérico. PEMFC. Membrana trocadora de prótons. PEM. Poli(arileno éter sulfona) sulfonada. SPAES. Reticulação.

---

**ABSTRACT**

In the present work a comprehensive literature review on fuel cells and, in particular, of the fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC) was carried out. They addressed issues related to its operating principle, its constituents, mode of operation, advantages and limitations. Then, the review was focused on polymeric proton exchange membranes (PEM). Aspects such as the development history of polymer types and results were addressed. From this review, it was found that the crosslinked polymeric membranes have great potential for application in PEMFC. These membranes have key features to meet industry needs, like high proton conductivity with low humidification, allowing its operation in high-temperature fuel cells. The polymers based on poly(arylene ether sulfone)s sulfonated (SPAES) have shown promising results and such systems were chosen to be studied. We opted for the synthesis of a crosslinkable SPAES synthesized by polycondensation of the monomers bisphenol A (BFA), 2,2'-diallylbisphenol A (ABFA), bis(4-chlorophenyl)sulfone (CFS) and bis(6-sulfonate,4-chlorophenyl)sulfone sodium salt (SCFS). The monomers BFA and CFS were purchased in the market and analyzed by FTIR and TG techniques, which showed its direct applicability in the synthesis. The monomer ABFA also purchased in the market was analyzed by FTIR, TG and HPLC techniques, whereby it was found that the presence of contaminants with only one reaction point could be limiting for the polymerization. This effect was, however, dropped later in the light of further evidence. The monomer SCFS was synthesized from CFS and analyzed by FTIR, TG and DSC techniques, whose results showed its high hygroscopicity. From the four monomers it was carried out the synthesis of polymers with different degrees of sulfonation and crosslinking provided by the different combination of the proportions of monomers. The route of synthesis of the polymers was studied and optimized, since the ordinary route proposed in the literature, did not prove effective. During this step it was found that the polymerization reaction occurred effectively, however, that obtained polymers had become soluble in water, contrary to expectation based on the literature. The polymers recovery process has been studied and a new process based on the destabilization of the solution in an acid medium has been proposed. Nine polymers were finally synthesized with good mass yields, based on a Design of Experiments model with two factors (ABFA and SCFS monomer content) and three levels (25%, 50% and 75%). These polymers were crosslinked by thermally initiated crosslinking with benzoyl peroxide. From these polymers, It has been found that four showed negative crosslinking results, which was associated with the quality of the SCFS monomer. The five other crosslinked polymers showed dry

---

appearance, brittle and crumbly. In characterization tests by FTIR were observed the characteristic bands of monomers ABFA and SCFS, indicative of its incorporation into the polymer. The proportion of monomers ABFA in the polymers suggested the possibility of different incorporation of monomers into the polymers which may have effects on crosslinking efficiency of the polymer. Gel fraction tests showed satisfactory crosslinking results, higher than 70% w / w. The thermogravimetric analysis (TG) showed the presence of contamination with synthesis solvents in addition to moisture, especially of those polymers not addressed to its acid form. Furthermore, the TG showed that all polymers are stable at temperatures above 300 °C. The tests by differential scanning calorimetry (DSC) corroborated the observations obtained by means of TG. The assays for the determination of ion exchange capacity (IEC) of the crosslinked polymers exhibit low incorporation of monomers SCFS, which was attributed to the selective incorporation of the monomers during polymerization. Moisture absorption and swelling tests showed promising results for polymers with lower SCFS content, direct and undeniable reflection of low incorporation of monomers SCFS, however. On the other hand, polymers with higher levels SCFS showed high rates of water absorption and swelling, particularly at elevated temperatures, even resulting in fragmentation and loss of mechanical properties. The results suggested a fall in polymer crosslinking density, despite the good gel fraction results obtained. Thus, the polymers obtained and studied were weak and brittle, with low potential for proton conductivity and high tendency to moisture absorption and swelling, proving to be inadequate for the intended application. The results showed that the studied systems need to be more fully understood, particularly with regard to the degree of polymerization and the structural regularity (block copolymers or random). These features are essential for a better understanding of the polymers and their behavior aimed at adjusting the polymerization synthesis route and crosslinking, in order to obtain suitable materials for PEMFCs.

---

**SUMÁRIO**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1	Teoria geral de polímeros .....	5
3.2	Células a combustível.....	11
3.2.1	Célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC).....	18
3.2.2	Membrana trocadora de prótons (PEM).....	29
3.2.3	Polímeros para aplicação como PEM .....	34
3.2.4	Membranas PEM baseadas em sistemas reticulados .....	60
3.3	Métodos de caracterização .....	83
3.3.1	Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) .....	83
3.3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	85
3.3.3	Termogravimetria (TG).....	86
3.3.4	Espectroscopia de absorção molecular no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	87
3.3.5	Fração de gel .....	89
3.3.6	Capacidade de Troca Iônica (“Ion exchange capacity” – IEC).....	90
3.3.7	Absorção de umidade e inchamento (“swelling”) .....	91
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>92</b>
4.1	Síntese e caracterização dos monômeros.....	92
4.1.1	Caracterização dos monômeros BFA, CFS e ABFA.....	92
4.1.2	Síntese do bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS).....	93
4.2	Sínteses dos polímeros e membranas .....	95
4.2.1	Síntese da série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis.....	95
4.2.2	Preparação das membranas .....	96
4.2.3	Escolha e nomenclatura dos sistemas sintetizados .....	99
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>102</b>
5.1	Caracterização dos monômeros.....	102
5.1.1	Caracterização do bisfenol-A .....	102
5.1.2	Caracterização do 2,2'-dialilbisfenol A.....	103
5.1.3	Caracterização do bis(4-clorofenil)sulfona .....	107
5.1.4	Síntese e caracterização do bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio....	109

---

5.2	Síntese dos polímeros e membranas.....	115
5.2.1	Sínteses e estudos preliminares .....	116
5.2.2	Síntese e caracterização dos polímeros e membranas .....	151
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>196</b>
<b>7</b>	<b>PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>203</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>205</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>220</b>
	ANEXO A. Relatórios de acompanhamento das sínteses.....	220
	ANEXO B. Espectros de absorção molecular na região do infravermelho .....	233
	ANEXO C. Curvas TG e DTG.....	246
	ANEXO D. Curvas DSC .....	259
	ANEXO E. Dados de ensaio de inchamento e absorção de água.....	288
	ANEXO F. Tabela de densidade da água em função da temperatura .....	290

---

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Visão esquemática das principais tecnologias de célula a combustível, contendo os seus componentes básicos, os reagentes e produtos, o fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida. ....	14
Figura 2: Distribuição regional dos Grupos de Pesquisa em células a combustível no Brasil (2015). ....	17
Figura 3: Visão esquemática de uma célula PEMFC unitária. ....	21
Figura 4: Contribuição por componente para o custo total do sistema na produção de baixo e alto volume (MORENO <i>et al.</i> , 2015). ....	24
Figura 5: Efeito da redução em 50% dos parâmetros em estudo e o seu efeito sobre o desempenho da célula (KARPENKO-JEREB <i>et al.</i> , 2015). ....	27
Figura 6: Estrutura unitária da membrana Nafion <sup>®</sup> em representação de traço. ....	35
Figura 7: Condutividade protônica da série de PA-QPEEK-x%APTES (ZHANG <i>et al.</i> , 2015). ....	43
Figura 8: Esquema de preparação das membranas PBO-TR e do processo de dopagem ácida (LEE; LEE, 2014). ....	46
Figura 9: Condutividade protônica e permeabilidade ao metanol de membranas compósitas em função da carga de óxidos de grafeno (GO) (CHOI <i>et al.</i> , 2012). ....	47
Figura 10: Síntese das Poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas aleatórias (WANG <i>et al.</i> , 2002). ....	51
Figura 11: Influência do grau de sulfonação na absorção de água das SPAES (WANG <i>et al.</i> , 2002). ....	52
Figura 12: Rota de síntese da PAES com hidróxido de tetra(quaternário de amônio) (CHOI <i>et al.</i> , 2014). ....	55
Figura 13: Estrutura química da membrana (a) poli(arileno éter sulfona) sulfonada (BP-50) e do ligante (b) poli(arileno éter sulfona) 6F-sulfonada (6F-50) (KIM <i>et al.</i> , 2015). ....	56
Figura 14: Efeito do tipo de ligante no catodo sobre a o desempenho da célula a combustível (KIM <i>et al.</i> , 2015). ....	56
Figura 15: Condutividade protônica das membranas (a) SPAES/PES e (b) SPAES/PVdF (KIM; LEE; NAM, 2014). ....	57
Figura 16: Permeabilidade ao metanol das membranas (a) SPAES/PES e (b) SPAES/PVdF (KIM; LEE; NAM, 2014). ....	57
Figura 17: Dependência da umidade sobre a condutividade protônica para SPAES50 e membranas compósitas a (a) 80 °C e (b) 100 °C (LEE <i>et al.</i> , 2015). ....	58

---

Figura 18: Número de publicações científicas na base de dados da Elsevier sobre membranas PEM reticuladas para aplicação em células a combustível (ELSEVIER, 2015).....	61
Figura 19: Estrutura molecular dos monômeros e polímeros terminados em grupamentos hidroxila, alila e propila (GIL <i>et al.</i> , 2012). .....	65
Figura 20: Rota de síntese das poli(éter éter cetona)s sulfonadas ramificadas (LI <i>et al.</i> , 2014). .....	68
Figura 21: Seletividades das membranas BSPEEK-BO a temperatura ambiente (LI <i>et al.</i> , 2014). .....	68
Figura 22: Número de publicações científicas na base de dados da Elsevier sobre membranas SPAES reticuladas para aplicação em células a combustível (ELSEVIER, 2015). .....	70
Figura 23: Rota de síntese da CPAES-Qs contendo grupos pendentes aromáticos de quaternário amônio (NIE <i>et al.</i> , 2015). .....	72
Figura 24: Proton condutividade de membranas SPAES e semi-IPN (B10, B15, B20 e) a 120 °C como função da umidade relativa (KIM <i>et al.</i> , 2015). .....	74
Figura 25: Síntese dos polímeros reticulados por “grafitização” dos polímeros PAEK(x/y)-GC-SPAES(10) (HARA <i>et al.</i> , 2014). .....	76
Figura 26: Dependência da condutividade protônica com a umidade relativa para os copolímeros GC(1/3), GC(1/5), bSPAES e Nafion 112 (HARA <i>et al.</i> , 2014). .....	76
Figura 27: Monômeros empregados na síntese da poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável (WEN <i>et al.</i> , 2014). .....	77
Figura 28: Matriz polimérica formada entre ESPAES e IPAES incorporando a reticulação iônica e terminal (LEE <i>et al.</i> , 2015). .....	78
Figura 29: (a) absorção de água, (b) inchamento e (c) condutividade protônica das ESPAES não reticuladas, ESPAES reticuladas, DCMs e Nafion112 (LEE <i>et al.</i> , 2015). .....	78
Figura 30: Rota de síntese da poli(arileno éter sulfona) sulfonada (PARK <i>et al.</i> , 2012). .....	79
Figura 31: Monômeros fenólicos em representação de traço tridimensional. a) 4,4-bifenol e b) bisfenol-A. ....	82
Figura 32: Monômeros utilizados na síntese da PEM baseada em poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas. (a) bisfenol-A (BFA); (b) 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA); (c) bis(4-clorofenil)sulfona (CFS); (d) bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS). .....	83
Figura 33: Reator Mettler Toledo modelo OptiMax 1001. ....	95
Figura 34: Esquema reacional para a síntese da poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável. ....	97
Figura 35: Plano cartesiano, contendo a razão molar dos monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS). .....	101

---

Figura 36: Espectro de infravermelho para o BFA.....	102
Figura 37: Curva termogravimétrica para o BFA adquirido junto Aldrich. ....	103
Figura 38: Espectro de infravermelho para o ABFA.....	104
Figura 39: Curva termogravimétrica para o ABFA adquirido junto a Aldrich. ....	104
Figura 40: Cromatograma obtido por HPLC da solução contendo 0,5 mg.mL <sup>-1</sup> de ABFA comercial. ....	105
Figura 41: Mecanismo de transferência do rearranjo de Claisen para a obtenção do ABFA a partir do BFAAE (SOUZA <i>et al.</i> , 2012; SOUZA, 2010).....	106
Figura 42: Representação estrutural do composto 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano.....	107
Figura 43: Espectro de infravermelho para o CFS. ....	108
Figura 44: Curva termogravimétrica para o CFS adquirido junto Aldrich. ....	108
Figura 45: Mecanismo da substituição aromática eletrofílica aromática no processo de sulfonação do anel aromático bis(4-clorofenil)sulfona.....	109
Figura 46: Equilíbrio químico entre SO <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e favorecimento da formação da espécie +SO <sub>3</sub> H. ....	109
Figura 47: Representação esquemática da síntese do SCFS por meio da sulfonação do CFS. ....	110
Figura 48: Estágios do processo de sulfonação do CFS para a obtenção do SCFS. À esquerda é apresentado o reator montado no início da síntese, após a adição dos reagentes e início de aquecimento; ao centro é apresentado o aspecto da mistura reacional após o término da reação; à direita é apresentado o aspecto final do sólido pastoso obtido após a adição de NaCl e antes da última etapa de filtração à vácuo. ....	110
Figura 49: Espectro de infravermelho para o SCFS sintetizado.....	111
Figura 50: Curva termogravimétrica para o SCFS sintetizado.....	112
Figura 51: Curva termogravimétrica para o SCFS sintetizado. Em detalhe são apresentadas as perdas de massa observadas a até 200 °C. ....	112
Figura 52: Curva calorimétrica para o SCFS. ....	113
Figura 53: Sobreposição dos espectros de infravermelho da amostra de SCFS tal qual e da amostra de SCFS “tratado” no DSC. ....	114
Figura 54: Sobreposição das curvas TG da amostra de SCFS e da amostra de SCFS “tratado” no DSC.....	115
Figura 55: Representação esquemática da reação de substituição aromática nucleofílica. ...	116

- Figura 56: Fotografias do processo do reator de polimerização durante a síntese. A imagem da esquerda representa o início da reação, a imagem central representa o reator após 4 horas de reação a 140 °C e a imagem da direita o aspecto final da mistura após 48 horas a 175 °C... 118
- Figura 57: Teste qualitativo para presença de íon cloreto no material filtrado oriundo do processo de polimerização. .... 119
- Figura 58: Membrana obtida por “Casting” da solução do polímero. .... 121
- Figura 59: Ensaio de estabilidade das soluções poliméricas em diferentes solventes. Da esquerda para a direita: água, metanol, acetato de etila, éter dietílico, DMAc+tolueno e tolueno. .... 125
- Figura 60: Ensaio de estabilidade da solução polimérica com água (esq.) e tolueno (dir.), nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 0,5:1 de solvente em relação a solução, após uma semana de repouso. .... 126
- Figura 61: Aspecto dos ensaios de solubilidade/estabilidade das soluções monomérica (Esq.) e polimérica (Dir.) após a adição de tolueno na proporção volumétrica de 1:1..... 127
- Figura 62: Processo de recuperação do polímero por meio da desestabilização da solução polimérica com tolueno na proporção de 3:1. Da esquerda para a direita: solução tal qual após filtração dos sais; após a adição de tolueno; após uma semana de repouso; segundo ciclo de extração com nova adição de tolueno e após uma semana de repouso..... 128
- Figura 63: Espectro no infravermelho da fase inferior obtida da separação com tolueno, rica em polímero..... 129
- Figura 64: Sobreposição dos espectros de absorção molecular no infravermelho das amostras de polímero (espectro roxo) e das amostras obtidas pela secagem da fase tolueno (espectro vermelho) e da fase água (espectro azul) da extração líquido-líquido..... 130
- Figura 65: Fotografias das alíquotas coletadas do reator durante a síntese do polímero A25-S25. Da esquerda para a direita, alíquota recolhida no início da reação (T0); alíquota recolhida após 1 hora de reação (T1); alíquota recolhida após 4 horas (transição de 140 °C para 170 °C) (T2); e alíquota recolhida após 24 horas de reação (T3)..... 132
- Figura 66: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho das alíquotas coletadas do reator. De cima para baixo, alíquota T0; alíquota T1; alíquota T2; alíquota T3; e polímero A25-S25. Obs.: apenas a porção entre 1900 cm<sup>-1</sup> e 675 cm<sup>-1</sup> está sendo mostrada com o objetivo de facilitar a visualização das bandas citadas..... 133
- Figura 67: Curvas de perda de massa das alíquotas coletadas do reator. De cima para baixo, polímero A25-S25; alíquota T0; alíquota T1; alíquota T2; e alíquota T3. .... 135
- Figura 68: Aspecto da solução de polímero e BPO seco em estufa adaptada (Direita) e em detalhes (Esquerda) o aspecto granular dos flocos de BPO precipitados da solução polimérica (ampliação 10X). .... 137
- Figura 69: Plano cartesiano, contendo o planejamento das sínteses com base na razão molar dos monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS), em detalhe a inclusão de quatro novos polímeros. .... 139

---

Figura 70: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S0 com os solventes DMAc+água, tolueno e água pura, respectivamente, na proporção de 1:1 de solvente em relação à solução polimérica. ....	141
Figura 71: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S0 com água pura, nas proporções volumétricas de 1:1; 2:1 e 3:1 de água em relação a solução. ....	142
Figura 72: Espectros de absorção molecular no infravermelho para os polímeros A0-S0 (vermelho) do polímero A50-S0 (azul) e para o material recuperado da fase tolueno durante ensaio de extração líquido-líquido da solução do polímero A25-S25 (verde). ....	143
Figura 73: Sobreposição das curvas TG e DTG para o monômero SCFS antes (curva vermelha) e após neutralização (curva preta). ....	144
Figura 74: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S10 com os solventes DMAc+água, tolueno e água pura, respectivamente, na proporção de 1:1 de solvente em relação a solução polimérica. ....	145
Figura 75: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S10 com HCl diluído e água, na proporção de 1:1 em relação à solução polimérica. Em detalhe à esquerda, solução ácida aquecida a 60 °C com a evidência de separação do polímero da solução. ....	146
Figura 76: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S25 com água e HCl 1:3 em água, na proporção de 1:1 em relação à solução polimérica. Em detalhe à direita, o polímero precipitado da solução polimérica. ....	146
Figura 77: Aspecto gelatinoso formado pelo sistema A50-S0 contendo 3,0% de BPO após aquecimento a 80 °C por 48 horas. ....	148
Figura 78: Espectros de FTIR para os polímeros A25-S25-NR (vermelho) e para os polímeros A25-S25-R reticulados com 1,5% de BPO (azul) e 3,0% de BPO (verde). ....	149
Figura 79: Mecanismo de decomposição radicalar foto ou termicamente iniciada do peróxido de benzoíla. ....	150
Figura 80: Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho para o monômero SCFS inicialmente sintetizado (vermelho) e aquele produzido posteriormente (azul). ....	156
Figura 81: Curvas TG para o SCFS inicial (curva preta) e para o novo SCFS (curva vermelha) neutralizados. ....	157
Figura 82: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A25-SX-X-Na. ....	158
Figura 83: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série AX-S25-X-Ac. ....	159
Figura 84: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A75-SX-X-Na. ....	160
Figura 85: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A50-S50-X-Na. ....	160

---

Figura 86: Mecanismo de iniciação, crescimento e terminação por aniquilação promovido pelo radical benzílico no processo de adição. ....	162
Figura 87: Mecanismo de pseudoreticulação do radical alila. ....	164
Figura 88: Mecanismo de pseudoreticulação “intermonomérica” do radical alila. ....	164
Figura 89: Conformação tridimensional possível para a estrutura pseudoreticulada do radical alila. ....	165
Figura 90: Fração de gel dos polímeros reticulados na forma salina, apresentado em duas séries: A25-S25, A50-S25 e A75-S25, com teores crescentes de ABFA (esquerda) e A25-S25, A50-S50 e A75-S75, com teores crescentes de ABFA e SCFS (direita). ....	167
Figura 91: Curva TG para a amostra A25-S50-NR-Na. ....	172
Figura 92: Curva TG para a amostra A25-S75-RN-Na. ....	173
Figura 93: Sobreposição das curvas DTG das amostras da série A50-S25. ....	174
Figura 94: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S25. ....	176
Figura 95: Sobreposição das curvas calorimétricas (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-NR-Na. ....	178
Figura 96: Sobreposição das curvas TG, DTG e DSC para a amostra A25-S75-RN-Na. ....	179
Figura 97: Sobreposição das curvas calorimétricas (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Ac. ....	180
Figura 98: Resultados dos ensaios para determinação de IEC dos polímeros nas formas R-Na e R-Ac. ....	183
Figura 99: IEC dos polímeros reticulados na forma ácida, apresentado em duas séries: A25-S25, A50-S25 e A75-S25, com teores crescentes de ABFA (esquerda) e A25-S25, A50-S50 e A75-S75, com teores crescentes de ABFA e SCFS (direita). ....	186
Figura 100: Absorção de água dos polímeros R-Ac em função das temperaturas de ensaio. ....	189
Figura 101: Inchamento dos polímeros R-Ac em função das temperaturas de ensaio. ....	190
Figura Anexo A - 1: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S0. ....	220
Figura Anexo A - 2: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S0. ....	221
Figura Anexo A - 3: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S10. ....	222
Figura Anexo A - 4: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S25. ....	223
Figura Anexo A - 5: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S25. ....	224

---

Figura Anexo A - 6: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S50. ....	225
Figura Anexo A - 7: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S75. ....	226
Figura Anexo A - 8: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S25. ....	227
Figura Anexo A - 9: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S50. ....	228
Figura Anexo A - 10: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S25. ....	229
Figura Anexo A - 11: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S75. ....	230
Figura Anexo A - 12: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S50. ....	231
Figura Anexo A - 13: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S75. ....	232
Figura Anexo B - 1: Espectro de FTIR para o A25-S25-NR-Na. ....	233
Figura Anexo B - 2: Espectro de FTIR para o A25-S25-R-Na. ....	233
Figura Anexo B - 3: Espectro de FTIR para o A25-S25-R-Ac. ....	233
Figura Anexo B - 4: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S25-X. ....	234
Figura Anexo B - 5: Espectro de FTIR para o A25-S50-NR-Na. ....	234
Figura Anexo B - 6: Espectro de FTIR para o A25-S50-RN-Na. ....	234
Figura Anexo B - 7: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S50-X-Na. ....	235
Figura Anexo B - 8: Espectro de FTIR para o A25-S75-NR-Na. ....	235
Figura Anexo B - 9: Espectro de FTIR para o A25-S75-RN-Na. ....	235
Figura Anexo B - 10: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S75-X-Na. ....	236
Figura Anexo B - 11: Espectro de FTIR para o A50-S25-RN-Na. ....	236
Figura Anexo B - 12: Espectro de FTIR para o A50-S25-R-Na. ....	236
Figura Anexo B - 13: Espectro de FTIR para o A50-S25-R-Ac. ....	237
Figura Anexo B - 14: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S25-X-Na. ....	237
Figura Anexo B - 15: Espectro de FTIR para o A50-S50-NR-Na. ....	237
Figura Anexo B - 16: Espectro de FTIR para o A50-S50-R-Na. ....	238

---

Figura Anexo B - 17: Espectro de FTIR para o A50-S50-R-Ac. ....	238
Figura Anexo B - 18: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S50-X-Na. ....	238
Figura Anexo B - 19: Espectro de FTIR para o A50-S75-NR-Na. ....	239
Figura Anexo B - 20: Espectro de FTIR para o A50-S75-RN-Na. ....	239
Figura Anexo B - 21: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S75-X-Na. ....	239
Figura Anexo B - 22: Espectro de FTIR para o A75-S25-NR-Na. ....	240
Figura Anexo B - 23: Espectro de FTIR para o A75-S25-R-Na. ....	240
Figura Anexo B - 24: Espectro de FTIR para o A75-S25-R-Ac. ....	240
Figura Anexo B - 25: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S25-X-Na. ....	241
Figura Anexo B - 26: Espectro de FTIR para o A75-S50-NR-Na. ....	241
Figura Anexo B - 27: Espectro de FTIR para o A75-S50-RN-Na. ....	241
Figura Anexo B - 28: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S50-X-Na. ....	242
Figura Anexo B - 29: Espectro de FTIR para o A75-S75-NR-Na. ....	242
Figura Anexo B - 30: Espectro de FTIR para o A75-S75-R-Na. ....	242
Figura Anexo B - 31: Espectro de FTIR para o A75-S75-R-Ac. ....	243
Figura Anexo B - 32: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S75-X-Na. ....	243
Figura Anexo B - 33: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S25-X-Ac. ....	243
Figura Anexo B - 34: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S50-X-Na. ....	244
Figura Anexo B - 35: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S75-X-Na. ....	244
Figura Anexo B - 36: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-SX-X-Na. ....	244
Figura Anexo B - 37: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-SX-X-Na. ....	245

---

Figura Anexo B - 38: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-SX-X-Na.....	245
Figura Anexo B - 39: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac.....	245
Figura Anexo C - 1: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-NR-Na.....	246
Figura Anexo C - 2: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-R-Na.....	246
Figura Anexo C - 3: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-R-Ac.....	246
Figura Anexo C - 4: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-S25.....	247
Figura Anexo C - 5: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S50-NR-Na.....	247
Figura Anexo C - 6: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S50-RN-Na.....	247
Figura Anexo C - 7: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-50.....	248
Figura Anexo C - 8: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S75-NR-Na.....	248
Figura Anexo C - 9: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S75-RN-Na.....	248
Figura Anexo C - 10: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-S75.....	249
Figura Anexo C - 11: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-NR-Na.....	249
Figura Anexo C - 12: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-R-Na.....	249
Figura Anexo C - 13: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-R-Ac.....	250
Figura Anexo C - 14: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S25.....	250
Figura Anexo C - 15: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-NR-Na.....	250
Figura Anexo C - 16: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-R-Na.....	251
Figura Anexo C - 17: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-R-Ac.....	251
Figura Anexo C - 18: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S50.....	251
Figura Anexo C - 19: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S75-NR-Na.....	252
Figura Anexo C - 20: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S75-RN-Na.....	252
Figura Anexo C - 21: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S75.....	252
Figura Anexo C - 22: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-NR-Na.....	253
Figura Anexo C - 23: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-R-Na.....	253

---

Figura Anexo C - 24: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-R-Ac. ....	253
Figura Anexo C - 25: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S25. ....	254
Figura Anexo C - 26: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S50-NR-Na. ....	254
Figura Anexo C - 27: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S50-RN-Na. ....	254
Figura Anexo C - 28: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S50. ....	255
Figura Anexo C - 29: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-NR-Na. ....	255
Figura Anexo C - 30: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-R-Na. ....	255
Figura Anexo C - 31: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-R-Ac. ....	256
Figura Anexo C - 32: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S75. ....	256
Figura Anexo C - 33: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S25-R-Ac....	256
Figura Anexo C - 34: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S50-X-Na. ..	257
Figura Anexo C - 35: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S75-X-Na. ..	257
Figura Anexo C - 36: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-SX-X-Na. ..	257
Figura Anexo C - 37: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-SX-X-Na. ..	258
Figura Anexo C - 38: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-SX-X-Na. ..	258
Figura Anexo C - 39: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac. ....	258
Figura Anexo D - 1: Curva DSC para a amostra A25-S25-NR-Na (1ª corrida). ....	259
Figura Anexo D - 2: Curva DSC para a amostra A25-S25-NR-Na (2ª corrida). ....	259
Figura Anexo D - 3: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-NR-Na. ....	259
Figura Anexo D - 4: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Na (1ª corrida). ....	260
Figura Anexo D - 5: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Na (2ª corrida). ....	260
Figura Anexo D - 6: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-R-Na. ....	260
Figura Anexo D - 7: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Ac (1ª corrida). ....	261
Figura Anexo D - 8: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Ac (2ª corrida). ....	261

---

Figura Anexo D - 9: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-R-Ac.....	261
Figura Anexo D - 10: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S25-X. ....	262
Figura Anexo D - 11: Curva DSC para a amostra A25-S50-NR-Na (1ª corrida). ....	262
Figura Anexo D - 12: Curva DSC para a amostra A25-S50-NR-Na (2ª corrida). ....	262
Figura Anexo D - 13: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S50-NR-Na.....	263
Figura Anexo D - 14: Curva DSC para a amostra A25-S50-RN-Na (1ª corrida). ....	263
Figura Anexo D - 15: Curva DSC para a amostra A25-S50-RN-Na (2ª corrida). ....	263
Figura Anexo D - 16: : Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S50-RN-Na.....	264
Figura Anexo D - 17: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S50-X. ....	264
Figura Anexo D - 18: Curva DSC para a amostra A25-S75-NR-Na (1ª corrida). ....	264
Figura Anexo D - 19: Curva DSC para a amostra A25-S75-NR-Na (2ª corrida). ....	265
Figura Anexo D - 20: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S75-NR-Na.....	265
Figura Anexo D - 21: Curva DSC para a amostra A25-S75-RN-Na (1ª corrida). ....	265
Figura Anexo D - 22: Curva DSC para a amostra A25-S75-RN-Na (2ª corrida). ....	266
Figura Anexo D - 23: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S75-RN-Na.....	266
Figura Anexo D - 24: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S75-X. ....	266
Figura Anexo D - 25: Curva DSC para a amostra A50-S25-NR-Na (1ª corrida). ....	267
Figura Anexo D - 26: Curva DSC para a amostra A50-S25-NR-Na (2ª corrida). ....	267
Figura Anexo D - 27: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-NR-Na.....	267
Figura Anexo D - 28: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Na (1ª corrida). ....	268
Figura Anexo D - 29: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Na (2ª corrida). ....	268
Figura Anexo D - 30: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Na.....	268
Figura Anexo D - 31: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Ac (1ª corrida). ....	269

---

Figura Anexo D - 32: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Ac (2ª corrida). .....	269
Figura Anexo D - 33: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Ac.....	269
Figura Anexo D - 34: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S25-X. ....	270
Figura Anexo D - 35: Curva DSC para a amostra A50-S50-NR-Na (1ª corrida). .....	270
Figura Anexo D - 36: Curva DSC para a amostra A50-S50-NR-Na (2ª corrida). .....	270
Figura Anexo D - 37: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-NR-Na.....	271
Figura Anexo D - 38: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Na (1ª corrida). .....	271
Figura Anexo D - 39: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Na (2ª corrida). .....	271
Figura Anexo D - 40: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-R-Na.....	272
Figura Anexo D - 41: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Ac (1ª corrida). .....	272
Figura Anexo D - 42: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Ac (2ª corrida). .....	272
Figura Anexo D - 43: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-R-Ac.....	273
Figura Anexo D - 44: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S50-X. ....	273
Figura Anexo D - 45: Curva DSC para a amostra A50-S75-NR-Na (1ª corrida). .....	273
Figura Anexo D - 46: Curva DSC para a amostra A50-S75-NR-Na (2ª corrida). .....	274
Figura Anexo D - 47: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S75-NR-Na.....	274
Figura Anexo D - 48: Curva DSC para a amostra A50-S75-RN-Na (1ª corrida). .....	274
Figura Anexo D - 49: Curva DSC para a amostra A50-S75-RN-Na (2ª corrida). .....	275
Figura Anexo D - 50: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S75-RN-Na.....	275
Figura Anexo D - 51: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S75-X. ....	275
Figura Anexo D - 52: Curva DSC para a amostra A75-S25-NR-Na (1ª corrida). .....	276
Figura Anexo D - 53: Curva DSC para a amostra A75-S25-NR-Na (2ª corrida). .....	276
Figura Anexo D - 54: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-NR-Na.....	276

---

Figura Anexo D - 55: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Na (1ª corrida). .....	277
Figura Anexo D - 56: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Na (2ª corrida). .....	277
Figura Anexo D - 57: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-R-Na.....	277
Figura Anexo D - 58: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Ac (1ª corrida). .....	278
Figura Anexo D - 59: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Ac (2ª corrida). .....	278
Figura Anexo D - 60: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-R-Ac.....	278
Figura Anexo D - 61: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S25-X. ....	279
Figura Anexo D - 62: Curva DSC para a amostra A75-S50-NR-Na (1ª corrida). .....	279
Figura Anexo D - 63: Curva DSC para a amostra A75-S50-NR-Na (2ª corrida). .....	279
Figura Anexo D - 64: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S50-NR-Na.....	280
Figura Anexo D - 65: Curva DSC para a amostra A75-S50-RN-Na (1ª corrida). .....	280
Figura Anexo D - 66: Curva DSC para a amostra A75-S50-RN-Na (2ª corrida). .....	280
Figura Anexo D - 67: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S50-RN-Na.....	281
Figura Anexo D - 68: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S50-X. ....	281
Figura Anexo D - 69: Curva DSC para a amostra A75-S75-NR-Na (1ª corrida). .....	281
Figura Anexo D - 70: Curva DSC para a amostra A75-S75-NR-Na (2ª corrida). .....	282
Figura Anexo D - 71: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-NR-Na.....	282
Figura Anexo D - 72: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Na (1ª corrida). .....	282
Figura Anexo D - 73: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Na (2ª corrida). .....	283
Figura Anexo D - 74: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-R-Na.....	283
Figura Anexo D - 75: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Ac (1ª corrida). .....	283
Figura Anexo D - 76: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Ac (2ª corrida). .....	284
Figura Anexo D - 77: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-R-Ac.....	284

---

Figura Anexo D - 78: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S75-X. ....	284
Figura Anexo D - 79: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S25-R-Ac.	285
Figura Anexo D - 80: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S50-X-Na.	285
Figura Anexo D - 81: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S75-X-Na.	285
Figura Anexo D - 82: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-SX-X-Na.	286
Figura Anexo D - 83: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-SX-X-Na.	286
Figura Anexo D - 84: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-SX-X-Na.	286
Figura Anexo D - 85: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac.....	287

---

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Comparação entre diferentes tecnologias para a geração de energia. ....	14
Tabela 2: Comparação entre diferentes tipos de célula a combustível. ....	16
Tabela 3: Lista dos 13 Grupos de pesquisa em Célula a combustível com eletrólito polimérico no Brasil (2015). ....	18
Tabela 4: Relação molar dos quatro monômeros utilizados nas sínteses das poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis. ....	100
Tabela 5: Resultados obtidos integração do cromatograma para a amostra de ABFA, normalizado pela área dos 10 picos mais intensos (SOUZA, 2010). ....	106
Tabela 6: Resultados dos testes de solubilidade dos monômeros e sais envolvidos na síntese do polímero em diferentes solventes.....	126
Tabela 7: Relação molar dos quatro monômeros utilizados nas sínteses das poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis adicionais.....	138
Tabela 8: Massas e quantidades de matéria de cada monômero empregado nas sínteses dos quatro polímeros adicionais ao planejamento inicial.....	140
Tabela 9: Massas de polímeros e BPO empregadas nos ensaios de reticulação. ....	148
Tabela 10: Proporção de massa e número de moles de cada monômero nas sínteses dos nove sistemas poliméricos estudados. ....	153
Tabela 11: Detalhamento dos sistemas poliméricos neutralizados para o processo de reticulação. ....	154
Tabela 12: Resultados dos ensaios de fração de gel realizados nos polímeros reticulados na forma salina. ....	166
Tabela 13: Tabela de resultados das análises termogravimétricas realizadas. ....	171
Tabela 14: Tabela de resultados das análises calorimétricas realizadas. ....	177
Tabela 15: Resultados de IEC para os polímeros reticulados na forma ácida e salina.....	181
Tabela 16: Dados das titulações realizadas para a fatoração do titulante para a determinação do IEC. ....	181
Tabela 17: Resultados dos ensaios de absorção de água e de inchamento volumétrico para os polímeros R-Ac.....	188
Tabela Anexo A- 1: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S0.....	220
Tabela Anexo A- 2: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S0.....	221

---

Tabela Anexo A- 3: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S10.....	222
Tabela Anexo A- 4: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S25.....	223
Tabela Anexo A- 5: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S25.....	224
Tabela Anexo A- 6: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S50.....	225
Tabela Anexo A- 7: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S75.....	226
Tabela Anexo A- 8: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S25.....	227
Tabela Anexo A- 9: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S50.....	228
Tabela Anexo A- 10: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S25.....	229
Tabela Anexo A- 11: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S75.....	230
Tabela Anexo A- 12: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S50.....	231
Tabela Anexo A- 13: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S75.....	232
Tabela Anexo E- 1: Dados de ensaio de inchamento e absorção de água das membranas reticuladas.....	288
Tabela Anexo F- 1: Tabela de densidade da água em função da temperatura entre 15 °C e 30 °C.....	290

---

**LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS**

ABFA	-	2,2'-dialilbisfenol-A
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFC	-	Célula a combustível alcalina
ATR	-	Refletância Total Atenuada
Bar	-	Unidade de medida e pressão
BFA	-	Bisfenol-A
BFAAE	-	2,2-bis(4-aliloxifenil)propano
BPO	-	Peróxido de benzoíla
C	-	Centi - Prefixo indicativo da centésima parte
CC	-	Célula a combustível
CCL	-	Camada de catalisador (“catalyst layer”)
CFD	-	Dinâmica de fluidos computacional (“computational fluid dynamics”)
CFS	-	Bis(4-clorofenil)sulfona
cm <sup>-1</sup>	-	Unidade de número de onda - número de oscilações da radiação eletromagnética por unidade de comprimento
d.d.p.	-	Diferença de potencial
Da	-	Dalton (unidade de massa atômica)
DEQ	-	Departamento de Engenharia Química
DMAc	-	N-N'-dimetilacetamida
DMFC	-	Célula a combustível a metanol direto
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTGS	-	Sulfonato de triglicerina deuterada
EPDM	-	Borracha etileno-propileno-dieno

---

EW	-	Peso equivalente (Equivalent Weight)
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	-	Unidade de medida de massa – grama
GDL	-	Camada de difusão de gás (“gas diffusion layer”)
GGP	-	Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros
HPLC	-	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
ID	-	Diâmetro interno
IEC	-	Capacidade de troca iônica (“Ion Exchange Capacity”)
IPN	-	Redes poliméricas interpenetrantes
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	-	Infravermelho
J	-	Unidade de medida de energia – Joule
k	-	Prefixo indicativo de milhar - quilo-
L	-	Unidade de medida de volume – Litro
m	-	Unidade de medida de comprimento - metro
m	-	Prefixo indicativo da milésima parte - mili-
MCFC	-	Célula a combustível de carbonato fundido
MEA	-	Conjunto eletrodo/membrana (“Membrane electrode assembly”)
mol	-	Unidade de medida de quantidade de matéria
MW	-	Massa molar
n	-	Prefixo indicativo na bilionésima parte - nano-
NBR	-	Borracha nitrilbutílica
NBR	-	Norma brasileira
NMP	-	N-metil-2-pirrolidinona

---

NR	-	Membrana não reticulada
PAFC	-	Célula a combustível de ácido fosfórico
PBI	-	Poli(benzimidazol)
PCI	-	Poder calorífico inferior
PDA	-	Arranjo de diodos (“Photo Diode Array”)
PEEK	-	Poli(éter éter cetona)
PEMFC	-	Célula a combustível com eletrólito polimérico (“Polymer Electrolyte Fuel Cell”)
PEM	-	Membrana trocadora de prótons (“Proton Exchange Membrane”)
pH	-	Potencial hidrogeniônico
pKa	-	Cologaritmo da constante de dissociação de um ácido
Pm	-	Perda de massa
PSU	-	Poli(arileno éter sulfona)
PTFE	-	Poli(tetra flúor etileno)
PVdF	-	Poli(fluoreto de vinilideno)
R	-	Membrana reticulada
RH	-	Umidade relativa (“relative humidity”)
RMN	-	Ressonância magnética nuclear
RN	-	Membrana com reticulação negativa
RT	-	Tempo de retenção em minutos
S	-	Unidade de medida para condutância elétrica - Siemens
SCFS	-	Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio
SOFC	-	Célula a combustível de óxido sólido
SPAES	-	Poli(arileno éter sulfona) sulfonada

---

SPES	-	Poli(éter sulfona) sulfonada
SPI	-	Poliimida sulfonada
SPPSU	-	Poli(fenil sulfona) sulfonada
TFE	-	Tetrafluoretileno
TG	-	Termogravimetria
T <sub>g</sub>	-	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	-	Temperatura de fusão
UFMG	-	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	-	Ultravioleta
UV-VIS	-	Ultravioleta e visível
V	-	Unidade de medida de tensão (d.d.p.) - Volt
W	-	Unidade de medida de potência - Watt
W <sub>s</sub>	-	Peso seco
W <sub>u</sub>	-	Peso umidificado
ΔG	-	Variação da energia livre de Gibbs
μ	-	Prefixo indicativo da milionésima parte - micro-

---

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS POLÍMEROS BASEADOS EM POLI(ARILENO ÉTER SULFONA) SULFONADOS RETICULADOS E PRODUÇÃO DE MEMBRANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de células a combustível incorporando membranas poliméricas teve início há mais de 50 anos, mas somente a partir da segunda metade da década de 1990 a pesquisa se intensificou, na tentativa de tornar as células comercialmente viáveis, por meio da evolução do eletrólito, uma membrana polimérica trocadora de prótons (PEM – “Proton Exchange Membrane”).

O estado da arte, no que se refere ao eletrólito polimérico utilizado em células a combustível com eletrólito polimérico (PEMFCs), pertence à família dos materiais totalmente fluorados. Desenvolvido pela DuPont para a aplicação espacial no fim dos anos 1960, o Nafion<sup>®</sup> é um copolímero formado a partir do tetrafluoretileno (TFE), formando uma espinha dorsal perfluorada, semelhante ao Teflon<sup>®</sup>, com um comonômero dotado de cadeias laterais à base de éter vinílico perfluorado terminado com grupos ácidos perfluorsulfônicos (HICKNER *et al.*, 2004; HEITNER-WIRGUIN, 1996).

O maior limitador de uma PEMFC quanto à sua ampla utilização, é, basicamente, o custo. Boa parte do custo de construção de uma célula deste tipo está ligado à membrana, de forma direta e indireta. A constante necessidade de umidificação da membrana Nafion<sup>®</sup> limita a temperatura de operação do sistema e, ainda assim, obriga que os gases reagentes sejam fornecidos umidificados e sob pressão. Além disso, a baixa temperatura de operação torna o catalisador metálico susceptível ao envenenamento por monóxido de carbono, impondo a necessidade de emprego de gases reagentes extremamente puros e, ainda, o emprego de ligas metálicas caras como catalisador, onerando ainda mais a produção do sistema.

Um grande desafio, então, é produzir células que possam ser adequadamente operadas a temperaturas mais elevadas sem a necessidade de um extenso controle de umidade. Tal sistema teria a vantagem de ser menos susceptível ao envenenamento do catalisador, reduzindo os custos de produção e operação da célula. Com isso, o desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos, mais baratos, com melhores propriedades eletroquímicas e menos

---

dependentes da umidade, se tornou uma das áreas de maior relevância dentre os esforços de pesquisa relacionados à célula a combustível.

A função básica da membrana trocadora de prótons (PEM) é proporcionar um canal de condução protônica entre os eletrodos. O material é um isolante elétrico. Como resultado, a condução protônica ocorre por meio dos grupos iônicos dentro da estrutura do polímero, enquanto os elétrons devem percorrer um caminho diferente passando pelos eletrodos e circuito elétrico externo. A membrana também mantém o combustível e o oxidante separados, evitando a mistura dos dois gases. O polímero ideal deve ter excelente condutividade protônica, estabilidade química, térmica e mecânica, flexibilidade, baixa permeabilidade a gases, baixa absorção de água, baixo custo e boa disponibilidade.

Nesse contexto, inúmeros polímeros foram estudados e modificados seguindo diferentes linhas de pesquisa, sempre com o objetivo de desenvolver a próxima geração de membranas trocadoras de prótons. Uma análise histórica dessas pesquisas evidencia que os esforços se iniciaram pelo desenvolvimento de novos polímeros, passando pelo estudo da aplicação de blendas poliméricas e compósitos, apontando uma tendência para o crescimento das pesquisas com polímeros reticulados.

Pesquisas desenvolvidas na área das redes poliméricas interpenetrantes - IPNs, semi-IPNs e dos polímeros reticulados, têm se mostrado particularmente atraentes devido aos resultados promissores já obtidas. Basicamente, um polímero reticulado é caracterizado pela presença de ligações cruzadas em um arranjo tridimensional que exercem um grande efeito nas propriedades dos materiais. A rede formada é resistente ao calor, insolúvel e não escoa ou funde. Além disso, várias propriedades desejáveis de uma PEM podem ser melhoradas com a reticulação, como a diminuição da susceptibilidade aos efeitos da degradação química e a melhoria das propriedades mecânicas, como fadiga, resistência à tração e à compressão, mas principalmente, o controle da absorção de água, controlando o inchamento da membrana. A estrutura tridimensional dos polímeros reticulados limita fisicamente a absorção de água pela membrana, devido à sua capacidade limitada de acomodação das moléculas de água entre os retículos do polímero. Dados da literatura (BI *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011; CHOI *et al.*, 2014; DAI *et al.*, 2008; DI VONA *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2009; HARA *et al.*, 2014; HOU; DI VONA; KNAUTH, 2012; JEONG; LEE; LEE, 2009; JUNG *et al.*, 2014; KO *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2014; LUU; KIM, 2010; PAN *et al.*, 2015; OSSIANDER *et*

---

*al.*, 2014; PARK *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2015 ZHAO *et al.*, 2010; ZHAO; LIN; NA, 2010; ZHONG; LIU; NA, 2009; ZHONG *et al.*, 2007) sugerem que a reticulação do polímero pode ser um caminho promissor para se desenvolver um material com boa condutividade protônica e menor necessidade de umidificação. Os resultados desses trabalhos mostram a eficiência e viabilidade técnica da reticulação, mas ainda há um longo caminho a ser percorrido até que um novo material definitivo seja desenvolvido para operação em altas temperaturas.

Os resultados promissores desta abordagem motivaram o Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG – GPGP/DEQ/UFMG a desenvolver um novo polímero reticulado para aplicação como membrana trocadora de prótons. O sistema escolhido para o desenvolvimento do estudo foi uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável, uma vez que este tipo de polímero é reconhecido pela sua boa resistência a agentes químicos, oxidantes e redutores, meio ácido e meio básico, além de possuir boa resistência mecânica. A escolha desse sistema foi especialmente motivada pelos resultados particularmente positivos obtidos no estudo de Feng e colaboradores (2009), que ao sintetizar polímeros baseados nas poli(arileno éter sulfona) sulfonadas reticuladas, obtiveram resultados promissores em termos de absorção de umidade, com condutividade comparável à da Nafion 117 ( $\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

A seguir serão apresentados os objetivos específicos deste trabalho - que será conduzido como uma tese de doutorado, inserido na linha de pesquisa do Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros, “Membrana polimérica para célula a combustível”. No capítulo três deste texto será apresentada a revisão bibliográfica pertinente ao tema central e àqueles periféricos, tratados no desenvolvimento do trabalho. O capítulo quatro apresentará os materiais e métodos utilizados, incluindo as sínteses e caracterizações realizadas e previstas. O capítulo cinco apresentará os resultados obtidos, bem como a sua discussão. O capítulo seis sumariará as conclusões obtidas e as ações propostas para o andamento deste trabalho. Os capítulos sete, oito e nove apresentarão, respectivamente, propostas de trabalhos futuros, a relação das referências bibliográficas consultadas para a elaboração desse trabalho e os anexos.

---

## 2 OBJETIVO

Neste trabalho, pretende-se sintetizar uma série de polímeros a partir dos monômeros bisfenol-A (BFA), 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA), bis(4-clorofenil)sulfona (CFS) e bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS) e obter membranas a partir desses polímeros, que serão utilizadas como membranas trocadoras de prótons (“próton exchange membrane” – PEM). A presença de grupos ácidos sulfônicos, adicionados à cadeia principal desses polímeros por meio do monômero SCFS, será responsável por promover a condutividade protônica da membrana. Os grupos alílicos, adicionados à cadeia principal desses polímeros por meio do monômero ABFA, serão utilizados como ponto de reticulação das cadeias, iniciada com peróxido de benzoíla (BPO). Desta maneira será sintetizada uma nova série de polímeros de poli(arileno éter sulfona) sulfonadas reticuláveis, a partir das quais serão produzidas membranas poliméricas para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC. Em função da estrutura molecular desses polímeros, cujos átomos de carbono não aromáticos do esqueleto apresentam hibridização  $sp^3$ , espera-se obter cadeias poliméricas com maior liberdade de conformação. Acredita-se que essa liberdade conformacional do polímero forneça à membrana reticulada uma melhor capacidade de acomodação das moléculas de água. Adicionalmente, a conjugação entre o grau de sulfonação e o grau de reticulação permitirá que se exerça um controle mais efetivo da absorção e perda de umidade da membrana, mantendo um patamar adequado de condutividade protônica.

---

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Teoria geral de polímeros

A evolução da humanidade está intimamente ligada à sua capacidade de criar ferramentas para garantir a sua sobrevivência, grande parte delas devido ao desenvolvimento e à aplicação de novos materiais, mais adequados às necessidades de cada tempo. Desde o início, o homem tem sido dependente de produtos de origem vegetal e animal para se sustentar e aquecer. Os polímeros naturais têm sido utilizados pela humanidade através das eras. Resinas naturais têm sido utilizadas por milhares de anos, como o asfalto que era utilizado em tempos pré-bíblicos, o âmbar que já era conhecido dos gregos e a celulose, matéria-prima do papiro 2.500 anos antes de Cristo.

Nos últimos 100 anos, grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo homem decorreu do surgimento dos polímeros sintéticos como material alternativo. Materiais como as borrachas, os plásticos e as fibras revolucionaram diversos setores da economia. Os materiais poliméricos apresentam propriedades importantes que os diferem das outras classes de materiais – como os metais e as cerâmicas, tornando-os extremamente atraentes para diversas aplicações. Entre estas propriedades pode-se destacar: a resistência à tração, o módulo de elasticidade, o alongamento na ruptura, a resistência ao impacto e a capacidade de serem obtidos e processados por diversas técnicas.

O início da indústria de polímeros ocorreu basicamente com o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural. Este material já era utilizado, mas suas características pegajosas com o aumento da temperatura limitavam em muito seu uso, até que em 1844 Goodyear conseguiu patentear o seu processo de vulcanização na França. Mas, foi somente em 1907, que Lorde Baekeland patenteou o processo de síntese do primeiro material polimérico sintético, a resina fenol-formaldeído, conhecida comercialmente como resina Bakelite.

Apesar dos materiais poliméricos terem revolucionado o desenvolvimento tecnológico do século XX, do ponto de vista científico, o seu desenvolvimento ocorreu na segunda metade do século XX. As décadas de 20 e 30 do século XX foram extremamente importantes para o estabelecimento dos conceitos básicos sobre polímeros. As décadas seguintes foram

---

igualmente importantes para o desenvolvimento tecnológico da síntese de novos materiais. Na segunda metade do século XX surgiram vários periódicos especializados em polímeros, entre eles destacam-se o *Journal of Polymer Science* (1946), *Polymer* (1969), *Journal of Polymer Engineering and Science* (1961), *European Polymer Journal* (1965) e *Macromolecules* (1968).

O termo polímero foi criado pelo químico alemão J. Berzelius em 1832. Na realidade, Berzelius tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, ou fórmula mínima, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas, como por exemplo, os gases etileno e buteno. Os polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades estruturais menores. O termo polímero é derivado da palavra grega *polumeres* que significa muitas (poli) partes (mero). A unidade de repetição de um polímero é normalmente equivalente (ou quase equivalente) ao monômero, substância básica que apresenta pelo menos dois pontos de reação. De acordo com a IUPAC (GEDDE, 1999), polímero pode ser definido como: “Substância composta de átomos ou grupo de átomos (unidades de repetição ou monômeros) interligados entre si em quantidades suficientes para desenvolver um conjunto de propriedades que não varie significativamente com a adição de uma ou mais unidades de repetição”.

As macromoléculas respeitam as mesmas regras químicas básicas que desenvolvidas para as moléculas de baixo massa molar, tais como o princípio de Le Chatelier, a teoria do orbital molecular e de valência. A característica principal das macromoléculas que faz com que elas se destaquem particularmente das demais classes de substâncias e materiais é o tamanho das suas cadeias e a sua massa molar enorme. O comprimento da cadeia polimérica é dado pelo número de unidades de repetição, chamado grau de polimerização (“degree of polymerization” – DP). A massa molar (“molar weight” – MW) do polímero é o produto da massa molar das unidades de repetição pelo grau de polimerização. Assim, muitos polímeros têm massas moleculares entre 10.000 e 1.000.000 Da (BILLMEYER, 1984). O efeito mais notável do elevado número de unidades de repetição em uma cadeia polimérica é o aumento do número de possibilidades de formação de diferentes arranjos espaciais e das consequentes interações intra e intermoleculares.

Os átomos que constituem os polímeros estão ligados uns aos outros por meio das ligações covalentes formadas durante a reação de polimerização, enquanto as macromoléculas

---

formadas são mantidas agregadas em um estado sólido ou líquido, pela ação das interações intra e intermoleculares. Interações intermoleculares podem ser entendidas como o equilíbrio entre as forças de atração e repulsão que mantêm as moléculas unidas em um determinado estado físico (HOUWINK, 1950). Estas forças são mais difíceis de serem caracterizadas, pois atuam entre moléculas (intermoleculares) ou entre segmentos da mesma molécula (intramoleculares), por exemplo, por meio de ligações de hidrogênio e forças de “van der Waals”. É importante lembrar que os polímeros são moléculas muito grandes, que se enrolam e interagem consigo mesmas e com as outras macromoléculas que constituem o material. Nos polímeros, em geral, as ligações covalentes determinam a estabilidade térmica e química dos polímeros, enquanto as interações determinam uma grande parte das propriedades físicas associadas ao composto, tais como a temperatura de fusão, solubilidade e escoamento.

O arranjo das ligações covalentes no espaço permite criar um método conveniente de classificação que ajuda a explicar as propriedades dos polímeros. Basicamente há três tipos de arranjo: cadeias lineares, ramificadas e reticuladas, como no caso em que monômeros com mais de dois pontos de reação são empregados. A formação de ligações cruzadas, em um arranjo tridimensional, tem um grande efeito nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. A maioria das moléculas lineares e ramificadas é fusível pela ação da temperatura e pressão, constituindo os plásticos, sendo chamados termoplásticos. As redes reticuladas formadas constituem as borrachas ou elastômeros, que na presença de um solvente compatível se expandem, porém sem se solubilizar no mesmo, são denominadas géis poliméricos.

Quando o polímero apresenta o “efeito de ligação cruzada”, é denominado termofixo ou termorrígido. Os polímeros termofixos, ou termorrígidos, quando aquecidos pela primeira vez, apresentam a possibilidade de formação de ligações covalentes intermoleculares (ligações cruzadas), resultando em uma estrutura reticulada, insolúvel e infusível. Aplicações subsequentes de calor e pressão não lhe causam amolecimento ou escoamento. Por outro lado, polímeros termoplásticos amolecem e escoam quando são submetidos a pressões e aquecimento suficientemente elevados, sem que ocorram variações em sua estrutura química. A maior parte dos materiais termoplásticos pode ser remoldada várias vezes, podendo ser processada por métodos como injeção e extrusão, tendo, contudo, um limite no número de ciclos de moldagem devido à degradação térmica e química.

---

Os materiais termofixos são sempre amorfos, uma vez que a sua natureza reticulada impede a movimentação relativa das cadeias poliméricas, condição para que elas possam se organizar em um arranjo regular e ordenado. Os polímeros termoplásticos podem se apresentar em dois arranjos espaciais distintos: amorfo e semicristalino. Nem todos os termoplásticos são capazes de formar estruturas cristalinas, com isso, uma boa parte dessa classe de polímeros é caracterizada pela sua estrutura amorfa. Mesmo os polímeros cristalinos apresentam porções amorfas em sua estrutura, uma vez que no resfriamento do estado fundido, o movimento molecular é muito lento e a geometria muito complicada para que uma configuração 100% cristalina seja estabelecida. Estes materiais são por isso chamados de semicristalinos.

A cristalinidade depende de uma estrutura geometricamente regular ou que qualquer átomo ou grupo substituinte na cadeia principal seja pequeno o suficiente para que possa se encaixar em uma estrutura ordenada (BILLMEYER, 1984). Quanto mais linear o polímero, maior a possibilidade de se obter regiões cristalinas em sua estrutura. As ramificações impedem a aproximação das cadeias poliméricas, dificultando a formação dos arranjos cristalinos. As propriedades dos polímeros semicristalinos são altamente desejáveis, pois estes materiais são fortes, resistentes, rígidos e geralmente apresentam maior resistência a solventes do que os polímeros amorfos.

A temperatura de transição vítrea (“glass-transition temperature” –  $T_g$ ) e a temperatura de fusão (“melting temperature” –  $T_m$ ) são as temperaturas que registram as mudanças de estado físico do polímero. A  $T_m$  pode ser definida como sendo a temperatura na qual, acima da mesma, as cadeias poliméricas têm total liberdade de movimento. Ela separa ou delimita o estado líquido viscoso do estado de borracha, caracterizado pela elasticidade. Acima da  $T_m$ , o polímero encontra-se no estado líquido viscoso, ou seja, as moléculas do polímero possuem energia suficiente para vencer as restrições impostas pelo emaranhamento de sua cadeia, podendo fluir. Isso só ocorrerá se a temperatura de fusão for inferior à temperatura de decomposição do material. Reduzindo a temperatura abaixo de  $T_m$ , pode ocorrer a formação de cristais na cadeia até se atingir a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , onde, abaixo dela, não há mais possibilidade de cristalização. Entre a  $T_m$  e a  $T_g$  existe o chamado estado de borracha, onde as moléculas se dispõem aleatoriamente, como resultado da livre rotação em torno das ligações covalentes simples da cadeia principal. Várias propriedades mudam de valor consideravelmente ao se passar do estado de borracha para o estado vítreo ou sólido rígido, como consequência da variação na mobilidade molecular.

---

Todos os polímeros amorfos assumem, a temperaturas suficientemente baixas, as características dos vidros, incluindo dureza, rigidez e fragilidade. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é definida como sendo a temperatura na qual, durante o resfriamento, a mobilidade das cadeias moleculares se restringe devido à falta da energia térmica necessária para que os segmentos da cadeia polimérica se movam em relação a outro segmento da mesma ou de outra molécula. No estado vítreo, o movimento de grande escala molecular não tem lugar. Ao invés disso, os átomos e pequenos grupos de átomos se movem contra restrições locais de forças de “ligação secundária” e vibram em torno de suas posições de equilíbrio como em uma rede cristalina, exceto que o estado vítreo não tem a regularidade do estado cristalino (BILLMEYER, 1984).

Outra propriedade importante dos polímeros, também fortemente dependente da sua temperatura, é a sua resposta à aplicação de uma força, como indicado por dois tipos principais de comportamento: elástico e plástico. Materiais elásticos irão voltar à sua forma original quando a força é removida. Mesmo os materiais plásticos demonstram uma combinação de comportamento elástico e plástico, delimitado pelo limite de escoamento do material, mostrando comportamento plástico após esse limite ser ultrapassado.

A reação de polimerização é o processo pelo qual o polímero é formado a partir dos monômeros. A forma mais simples e usual de se classificar essas reações é por meio do esquema cinético de polimerização, em que a reação pode ser por adição (poliadição ou polimerização em cadeia – “chain polymerization”) ou por condensação (policondensação ou polimerização em etapas – “step polymerization”). Uma característica fundamental da polimerização, ressaltada por Carothers em 1936, é “a peculiaridade de ser funcionalmente capaz de poder prosseguir indefinidamente levando à obtenção de polímeros de massa molar, teoricamente, infinito”. Na realidade, a polimerização se interrompe por diversos motivos: esgotamento do monômero, estequiometria desbalanceada, reação de um polímero em crescimento com uma molécula monofuncional ou com outro polímero em crescimento, viscosidade excessiva do meio etc.

A polimerização em etapas, ou policondensação, é análoga às reações de condensação envolvendo moléculas de baixa massa molar, em que duas moléculas se combinam para formar uma terceira acompanhada da eliminação de uma molécula pequena, como a água,

---

amônia, metanol, hidrácidos, ácido acético etc. (IUPAC, 2014). Na formação dos polímeros não há distinção cinética entre a iniciação, o crescimento macromolecular e a interrupção desse crescimento. A condensação entre duas moléculas polifuncionais para a formação da macromolécula depende da eliminação das moléculas pequenas, propiciando um desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem com isso acarretar um imediato crescimento da cadeia macromolecular, devido ao aparecimento de inúmeros sítios reacionais (MANO, 1985). A reação continua até que um dos monômeros seja quase todo consumido.

A polimerização em cadeia, ou poliadição, envolve reações com espécies reagentes com centros ativos que podem ser íons ou radicais, levando a um crescimento rápido, com poucos sítios ativos e de cadeias com altas massas moleculares. Esse tipo de polimerização apresenta três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes. São três os mecanismos de polimerização: radicais livres, iônico e Ziegler-Natta. Radicais livres são moléculas que possuem um elétron desemparelhado em sua órbita externa, o que as torna extremamente reativas, inclusive com moléculas orgânicas. Eles são capazes de reagir rompendo uma ligação dupla existente entre carbonos, adicionando-se a um deles e mantendo um elétron desemparelhado no outro, garantindo a continuidade da reação. Em um tempo relativamente curto, muitos outros monômeros são adicionados sucessivamente à cadeia, fazendo-a crescer. O mecanismo iônico se caracteriza pela presença de íons na iniciação e o mecanismo Ziegler-Natta, bastante pesquisado nas últimas décadas, envolve uma catálise de superfície e leva à formação de polímeros estereoespecíficos.

A terminação da reação de polimerização radicalar ocorrerá por recombinação de dois radicais livres ou por desproporcionamento. Na terminação por combinação, dois radicais livres reagem formando uma ligação simples, aniquilando as suas capacidades de reagir e terminando a formação da cadeia polimérica. Como resultado, haverá a formação de uma única molécula de polímero. Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que, posteriormente, forma uma ligação dupla terminal. A constante de velocidade global de terminação será a soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento.

---

A maioria dos polímeros formados por poliadicação contem apenas átomos de carbono na sua cadeia principal (polímeros de cadeia homogênea) enquanto os polímeros formados por policondensação contêm, como parte da cadeia, heteroátomos oriundos dos grupos funcionais dos monômeros (polímeros de cadeia heterogênea). Em ambos os tipos de polimerização, o comprimento da cadeia é determinado por eventos puramente aleatórios, formando um polímero que possui macromoléculas de tamanhos diferentes. Além disso, em ambas as reações podem existir moléculas de monômeros não reagidos, uma vez que a conversão dos mesmos não é total.

A polimerização pode ocorrer por meio de diferentes processos: massa – “bulk”, solução, suspensão e emulsão. Enquanto a polimerização em massa envolve apenas monômeros e iniciadores no meio reacional, os outros processos envolvem a presença de solventes para reduzir os problemas relacionados principalmente à temperatura e à viscosidade. Parte disso se deve ao fato de que a formação de um polímero resulta em um aumento significativo da viscosidade, podendo resultar no efeito de auto aceleração ou efeito Trommsdorff, e de que grande parte das reações de polimerização é exotérmica, o que pode causar mudanças indesejáveis na taxa de reação se o calor não for removido. Além disso, altas viscosidades podem levar à formação de polímeros de elevada massa molar, como resultado da diminuição da velocidade da etapa de terminação, e altas temperaturas podem levar à formação de polímeros com baixa massa molar devido ao aumento da taxa de iniciação que propicia a formação de um maior número de cadeias poliméricas (MANO, 1985). Cada meio físico em que ocorre a reação é dependente do tipo de polímero que se deseja formar, dos reagentes e das condições de controle da reação, que inclusive ajudam a controlar a massa molar. O aumento da massa molar traz alterações importantes nas propriedades dos polímeros, tais como o aumento da viscosidade, da temperatura de transição vítrea, da rigidez, entre outras.

### **3.2 Células a combustível**

Foi por volta de 1839 que William Grove (1811 – 1896) descobriu o princípio de operação das células a combustível (CC) enquanto estudava o fenômeno da eletrólise (HOOGERS, 2003). Ao desligar os seus instrumentos, ele percebeu a existência de uma corrente elétrica no sentido contrário ao usualmente observado nos seus experimentos. O advogado, juiz e cientista foi então o primeiro homem a, conscientemente, gerar eletricidade por meio da eletrólise reversa da água utilizando hidrogênio e oxigênio gasosos, produzindo água.

---

A então chamada bateria voltaica de gases desenvolvida por Grove usava ácido sulfúrico como eletrólito e platina como eletrodo, enquanto hidrogênio e oxigênio gasosos eram utilizados como reagentes. Grove testou 14 combinações de gases no anodo e catodo e concluiu que os únicos gases capazes de combinar-se quimicamente para produzir corrente elétrica eram oxigênio ou cloro (no catodo) e hidrogênio ou monóxido de carbono (no anodo), o que mais tarde mostrou-se um equívoco (HOOGERS, 2003).

A aparente seletividade do seu invento o levou a propor a sua utilização para o estudo da composição volumétrica da mistura de gases, especialmente para a determinação da pureza do ar. Para isso, Grove utilizou o seu conhecimento da proporcionalidade da tensão da bateria em relação à concentração dos gases reagentes, já que utilizando o ar como combustível (e não o oxigênio puro) o potencial da célula era diminuído a um patamar coerente com a concentração do gás oxigênio presente no ar. A ideia de utilizar a bateria para produção de energia elétrica surgiu apenas em 1845, porém, desta vez utilizando como combustíveis, materiais mais comuns e fáceis de obter do que o hidrogênio, como a madeira, o carvão mineral ou a gordura animal (HOOGERS, 2003). No final do século XIX, o químico e físico alemão Wilhelm Ostwald (1853–1932) demonstrou que células a combustível eram termodinamicamente mais eficientes do que o motor de combustão interna, prevendo, assim, que o século XX seria conhecido como “a Idade da combustão eletroquímica”.

As células a combustível são eficientes dispositivos eletroquímicos capazes de converter quase continuamente e com baixo impacto ambiental, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de uma reação redox, em energia elétrica (HOOGERS, 2003; EUA - DOE, 2004). São, em princípio, baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energia elétrica e térmica, produzindo corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio. Entretanto, elas diferem das baterias por possuírem alimentação contínua externa de combustível (LINARDI, 2010). Representam a possibilidade de substituição de motores a combustão interna e a geração de energia elétrica limpa e eficiente.

Evocando a sua natureza eletroquímica, muitas vezes as células a combustível são comparadas com as baterias, dispositivos capazes de converter reversivelmente os reagentes disponíveis em energia elétrica. Por outro lado, a sua capacidade eletroquímica de conversão

---

quase ilimitada, a leva a ser comparada com os motores térmicos, que trabalham continuamente consumindo o combustível que lhe é fornecido enquanto produzem energia térmica. Termodinamicamente, a diferença mais notável entre estes sistemas é que nos motores térmicos a eficiência de conversão da energia térmica em mecânica é limitada pelo limite de eficiência do ciclo de Carnot, enquanto nas células a combustível não o são.

A eficiência do processo de conversão energética de uma máquina qualquer nunca é igual a 100%, perdas energéticas estarão sempre presentes, seja devido à perda de calor, atrito ou pela própria energia necessária para manter o sistema em pleno funcionamento. O ciclo idealizado por Carnot em 1824 representa o funcionamento de uma máquina térmica ideal, que funcionando entre duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas alternadamente, exibe a menor perda de energia (calor) para o meio externo, alcançando o máximo rendimento possível. Em um processo real, porém, atrito e dissipação de calor são sempre observados e o rendimento da máquina térmica é sempre muito inferior ao idealizado por Carnot.

O interesse nas células a combustível é em grande parte impulsionado pelo seu potencial para a conversão energética de alta eficiência e pelo potencial de baixo impacto ambiental do processo. A eficiência real das células, dependendo da tecnologia empregada e de condições operacionais específicas, está entre 40 e 60% do poder calorífico inferior (PCI) do combustível (KIRUBAKARAN; SHAIENDRA; NEMA, 2009). Sistemas híbridos entre célula combustível / sistema de cogeração, utilizando o calor rejeitado pelo sistema, podem oferecer eficiência termodinâmica superior a 70% do PCI.

Pesam contra o investimento para a instalação de estações energéticas baseadas nas células a combustível, as limitações para a produção, distribuição e purificação dos reagentes e, principalmente, os altos custos de implantação. O desempenho e custos, porém, são menos dependentes da escala produtiva do que outras tecnologias, ou seja, pequenas instalações funcionam quase tão eficientemente quanto às estações de grande porte, com custo de montagem e manutenção proporcionalmente equivalentes. Na Tabela 1 são apresentadas, para diferentes tecnologias disponíveis para a geração de energia, informações relacionadas à eficiência de conversão baseada no PCI, além de custos estimados de instalação e manutenção, e a ordem de grandeza de potência das estações energéticas já montadas com essas tecnologias. Embora referentes ao ano de 2009, os dados apresentados na Tabela 1 colocam as células a combustível nos patamares de potencia de instalação, porém com

eficiência de conversão superiores já àquela época, apesar dos custos de instalação e operação serem ainda superiores.

Tabela 1: Comparação entre diferentes tecnologias para a geração de energia.

	Motor a diesel	Gerador a turbina	Célula fotovoltaica	Gerador eólico	Célula a combustível
Capacidade de geração	500kW a 5MW	500kW a 25MW	1kW a 1MW	10kW a 1MW	200kW a 2MW
Eficiência de conversão	35%	29-42%	6-19%	25%	40-60%
Investimento (US\$/kW)	200-300	450-870	6600	1000	1500-3000
Custos de operação (US\$/kW)	0,005-0,015	0,005-0,0065	0,001-0,004	0,01	0,0019-0,0153

Fonte: Kirubakaran, 2009.

Uma célula a combustível é constituída basicamente por dois eletrodos, o anodo (eletrodo negativo) e o catodo (eletrodo positivo), separados por um material eletrólito e em contato íntimo com ele. O combustível é alimentado continuamente para o anodo enquanto o oxidante é alimentado para o catodo. Uma representação esquemática das principais tecnologias de célula a combustível atualmente disponíveis é apresentada na Figura 1. Nela são representados os componentes básicos da célula, os seus reagentes e produtos, além do fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida.

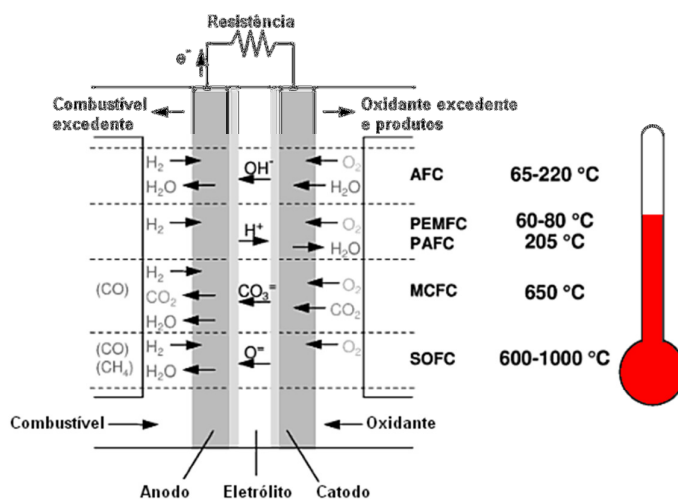


Figura 1: Visão esquemática das principais tecnologias de célula a combustível, contendo os seus componentes básicos, os reagentes e produtos, o fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida.

---

O eletrólito, além de atuar como uma barreira física prevenindo que combustível e oxidante se misturem, também conduz os íons produzidos em um eletrodo até o outro, fechando o balanço elétrico da célula juntamente com o circuito elétrico externo. O eletrodo, altamente poroso, além de atuar como um difusor para os gases reagentes, permitindo que eles alcancem o catalisador com uma taxa satisfatória, também funciona como um condutor elétrico, conectando a célula ao circuito externo ou a outras células. Já os catalisadores, onde ocorrem as reações, são em geral metais ou seus óxidos depositados em pequenas quantidades na interface entre o eletrodo e o eletrólito.

As reações eletroquímicas úteis acontecem na interface eletrólito/eletrodo/catalisador. No lado anódico da célula, os reagentes são alimentados através dos eletrodos até alcançarem a superfície do eletrólito, eles então se difundem por ele até atingirem a região da interface trifásica (sistema eletrodo/catalisador/membrana). A reação que ocorre nessa região produz um fluxo de íons que seguirá através do eletrólito até o catodo e uma corrente elétrica, que passando através do eletrodo e, então, por um circuito externo, pode ser utilizada para a execução de trabalho. O tipo de eletrólito e o combustível escolhido determinam as reações que se processarão nos eletrodos e o tipo de íon que será conduzido através do eletrólito.

As células a combustível podem ser classificadas de diversas formas, levando-se em consideração parâmetros como tipo de eletrólito, temperatura de operação ou tipo de reagentes, sendo a classificação mais comum aquela que considera o tipo de eletrólito (EUA - DOE, 2004). A temperatura de funcionamento e as propriedades físicas, químicas e térmicas dos materiais utilizados nos componentes da célula, principalmente o eletrólito, têm papel fundamental para a predição da sua vida útil e da pureza necessária do combustível utilizado. Em células que operam a altas temperaturas, o metano ( $\text{CH}_4$ ) ou o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) podem ser internamente convertidos para hidrogênio ou utilizados diretamente com combustível, sem qualquer tratamento prévio. Operando a baixas temperaturas, porém, todo o combustível deve ser externamente convertido para hidrogênio e extensamente purificado, pois o catalisador é altamente susceptível a envenenamento pela presença do  $\text{CO}$  no anodo.

Nas células a combustível com eletrólito polimérico (“Polymer Electrolyte Fuel Cell” – PEMFC) o eletrólito é uma membrana polimérica condutora de prótons. Normalmente, os eletrodos são produzidos a partir de uma base (substrato) de carbono carregada com platina, que é utilizada como catalisador, tanto para o anodo quanto para o catodo. O controle da

umidade na célula é fundamental para o seu desempenho, uma vez que a condutividade protônica da membrana depende da umidade. A água gerada como subproduto da célula não deve evaporar mais rapidamente do que é produzida. A baixa temperatura de operação faz com que o catalisador seja muito facilmente envenenado pela presença de CO e CH<sub>4</sub>, mesmo em traços. Uma vez que o único líquido presente na célula é a água, problemas de corrosão são mínimos. A célula PEMFC apresenta a maior densidade de potência<sup>(1)</sup> dentre as tecnologias de células a combustível disponíveis. A limitação da temperatura de operação imposta pelo polímero lhe permite um “start-up” mais rápido, o que é vantajoso para as aplicações móveis. Além disso, este tipo de célula a combustível é mais flexível e portátil do que outras tecnologias. Por outro lado, a necessidade de se manter um nível mínimo crítico de umidade no sistema, especialmente na membrana, torna o sistema oneroso e exige sistemas de controle eficazes. A baixa temperatura de operação diminui a atividade catalítica da platina e a torna mais susceptível ao envenenamento. Na Tabela 2 é fornecida uma visão geral das características construtivas e operacionais das principais tecnologias de células a combustível disponíveis no mercado no ano de 2009, conforme fontes.

Tabela 2: Comparação entre diferentes tipos de célula a combustível.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Carbonato de lítio e potássio	Óxido de zircônio e ítrio
Eletrodo	Carbono poroso	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Cerâmica e cerâmica/metal
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material do eletrodo	Material do eletrodo
Combustível	H <sub>2</sub> puro	H <sub>2</sub> puro	H <sub>2</sub> puro	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> e outros HCs	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> e outros HCs
Temperatura de operação	60-80 °C	65-220 °C	~205 °C	~650 °C	800-1000 °C
Condutor de carga	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Eficiência de conversão energética (PCI)	40-50%	~50%	40%	>50%	>50%
Potencial por célula unitária	1,1V	1,0V	1,1V	0,7-1,0V	0,8-1,0V
Capacidade	30 W a 250 kW	10-100 kW	100 kW a 1,3 MW	155 kW a 2 MW	100 kW a 1,7 MW

Fonte: EUA, 2004; Hoogers, 2003; Kirubakaran, 2009.

<sup>1</sup> A densidade de potência (ou densidade volumétrica de potência) é a quantidade de energia (taxa de transferência de energia por tempo) por unidade de volume, dada em W.m<sup>-3</sup>. No campo das células a combustível, a densidade de potência normalmente se refere a uma densidade superficial, definida em relação a área do eletrólito empregado, sendo dada em W.m<sup>-2</sup> ou W.cm<sup>-2</sup>.

Em estudo publicado em 2008, Hotza e Costa (2008) realizaram uma revisão da matriz energética brasileira, com foco nas vias para a produção de hidrogênio e na sua utilização em células a combustível. Os autores demonstraram existência de uma clara tendência à construção de massa crítica no campo das células a combustível no Brasil, com um espectro de pesquisas realizadas por várias universidades nas áreas de processos de produção de hidrogênio, catalisadores e eletrólitos. Embora a capacidade instalada para células a combustível no Brasil fosse ainda limitada, já naquela época várias atividades de pesquisa financiadas pelo governo, especialmente sobre a PEMFC, a célula a combustível a metanol direto (DMFC), a célula a combustível a etanol direto (DEFC) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC) eram observadas, além da reforma e catálise de etanol como combustível para as células.

Já em 2015, em pesquisa ao portal do Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil (CNPQ, 2015), utilizando-se única e simplesmente os termos “célula combustível”, 100 diferentes grupos de pesquisa foram identificados em território nacional. Como esperado, a maior parte destes grupos se concentra na região sudeste do país, região mais populosa e com o maior número de universidades e centros de pesquisa. A distribuição regional dos grupos de pesquisa em células a combustível no Brasil é apresentada na Figura 2.

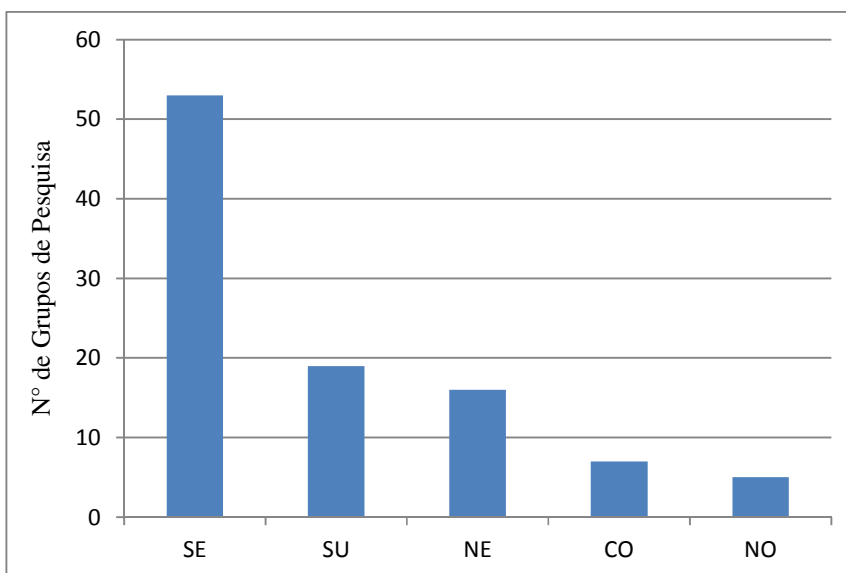


Figura 2: Distribuição regional dos Grupos de Pesquisa em células a combustível no Brasil (2015).

Uma pesquisa mais específica em busca dos grupos de pesquisa cujo foco seja a célula a combustível com eletrólito polimérico, demonstrou a existência de apenas 13 grupos de pesquisa no Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil (CNPQ, 2015) com histórico de atuação no território nacional. A relação destes Grupos de Pesquisa é apresentada na Tabela 3 e, curiosamente, apresenta um deslocamento do baricentro dos Grupos da região sudeste, claramente destacada sobre as demais regiões da federação considerando-se as células a combustível em geral, para um eixo sul-sudeste quando se trata das células a combustível com eletrólito polimérico.

Tabela 3: Lista dos 13 Grupos de pesquisa em Célula a combustível com eletrólito polimérico no Brasil (2015).

<i>Instituição</i>	<i>Grupo</i>
Universidade do Estado de Santa Catarina	Desenvolvimento de Materiais Poliméricos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul	Desenvolvimento e Caracterização de Materiais para Células a Combustível e Armazenamento de Hidrogênio
Universidade Federal da Bahia	Grupo de Catálise e Polímeros - GCP
Universidade Federal do Rio de Janeiro	Grupo de catálise para polimerização, reciclagem e polímeros biodegradáveis
Comissão Nacional de Energia Nuclear	Grupo de Células a Combustível a Membrana Polimérica
Universidade Federal da Bahia	Grupo de Energia e Ciência dos Materiais
Universidade de Brasília	Grupo de Fadiga, Fratura e Materiais
Comissão Nacional de Energia Nuclear	Grupo de Materiais Nanoestruturados Funcionais
Universidade Federal de Minas Gerais	Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros
Universidade de Brasília	Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos
Universidade do Extremo Sul Catarinense	Laboratório de Pesquisa em Materiais
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo	Processos Químicos
Universidade Federal do Paraná	Síntese e Caracterização de Polímeros

Fonte: (CNPQ, 2015).

### 3.2.1 Célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC)

As células a combustível empregando membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM) foram utilizadas pela primeira vez no programa espacial do governo americano no começo da década de 1960. A queda de desempenho decorrente da oxidação das membranas à base de estireno-divinilbenzeno lhes rendeu a fama de serem células extremamente caras e de vida útil

---

muito curta para aplicações práticas. No final da década de 1960, porém, a comercialização da Nafion<sup>®</sup> pela DuPont ajudou a demonstrar o potencial desse tipo de célula para uso em aplicações terrestres, industriais e residenciais.

Grandes avanços têm sido alcançados no desenvolvimento das células a combustível com eletrólito polimérico e dos seus componentes desde então, especialmente o catalisador, devido à grande atenção que o meio acadêmico e o setor industrial têm dado ao assunto. O interesse no aprimoramento destas células é fortemente impulsionado pela possibilidade de obtenção de uma energia considerada limpa, com alto rendimento e relativa flexibilidade. As pesquisas relacionadas às PEMFCs têm sido direcionadas a quatro aplicações principais: automotiva, estacionária, militar e portátil, cada qual com as suas especificidades e necessidades em termos de materiais e condições operacionais.

Este tipo de célula, também conhecida como PEMFC, trabalha a temperaturas relativamente baixas, na ordem dos 60 °C a 80 °C e têm alta densidade de potência, podendo variar rapidamente a potência elétrica que produzem (EUA - DOE, 2004). Em condições normais, elas podem atingir o ponto de funcionamento ótimo em poucos minutos devido à sua baixa temperatura de operação, o que lhes permite um “start-up” praticamente instantâneo, e não requer isolamento térmico cuidadoso. Essas características fazem deste tipo de célula a primeira opção quando é necessário um baixo tempo de resposta em um equipamento leve e suficientemente potente. Por outro lado, a sua baixa temperatura de operação inviabiliza a sua utilização em sistemas de cogeração de energia, o que diminui a sua eficiência termodinâmica global.

Praticamente todos os polímeros empregados na obtenção dos eletrólitos poliméricos dependem da interação entre os grupos ácidos presentes no polímero e a água absorvida por ele para produzir a condutividade protônica desejada. Porém, devido à grande quantidade de umidade absorvida pelo material, tanto as propriedades mecânicas quanto a condutividade protônica podem ser prejudicadas, exigindo um controle preciso da umidade da célula, especialmente na membrana. O desenvolvimento de membranas que sejam capazes de conduzir prótons com pouca ou nenhuma umidade é um dos maiores desafios para os pesquisadores. Especificamente para aplicações automotivas, o Departamento de Energia do governo americano estabeleceu como meta, no ano de 2004, o desenvolvimento de uma célula

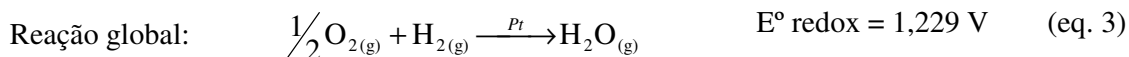
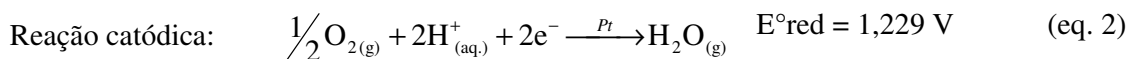
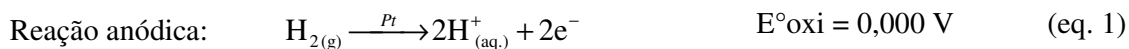
---

capaz de operar a 120 °C com 50% de umidade relativa, produzindo uma condutividade protônica de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> (HICKNER *et al.*, 2004).

A célula PEMFC é constituída, basicamente, pelos seguintes componentes:

- i. membrana polimérica trocadora de prótons, que além de conduzir os prótons entre os eletrodos, deve manter os reagentes isolados;
- ii. eletrodos à base de carbono, que funcionam como uma ponte para o circuito elétrico externo e como substrato para a ancoragem do catalisador metálico;
- iii. catalisador metálico, normalmente platina, que é depositada em escala nanométrica na superfície dos eletrodos;
- iv. camadas de suporte, também chamadas de difusores de gases, que têm a função de distribuir de forma contínua e uniforme os reagentes e produtos em toda a área transversal da célula;
- v. placas bipolares, ou interconectores, que ligam eletricamente as diferentes células unitárias, quando estas são conectadas em série, e que contêm canais de fluxo responsáveis pela condução contínua dos reagentes e produtos através da célula por meio de macro canais.

Na célula PEMFC, geralmente, hidrogênio e oxigênio moleculares são alimentados para os eletrodos. O potencial de oxidação do hidrogênio gasoso somado ao potencial de redução do oxigênio gasoso gera uma diferença de potencial (d.d.p.) entre os eletrodos. Catalisado pela platina presente no anodo, o hidrogênio é oxidado, produzindo dois prótons e dois elétrons. Os elétrons produzidos na reação anódica são conduzidos pelo eletrodo e por meio de um circuito elétrico externo até o catodo, produzindo uma corrente elétrica que pode ser utilizada para a realização de trabalho. Os prótons são impulsionados pela d.d.p. através da membrana até atingir o catodo onde, em contato com o oxigênio e com os elétrons, produzem água que, em teoria, é o único produto gerado pela operação da célula. As reações eletroquímicas que ocorrem na célula são ilustradas abaixo, com os seus respectivos potenciais eletroquímicos de redução padrão (GENTIL, 1996):



Na Figura 3 é apresentada uma visão esquemática de uma PEMFC. Nela estão representados o eletrólito, os eletrodos, a camada de suporte e os pratos bipolares, além dos reagentes e produtos, o sentido do fluxo de íons e da corrente elétrica produzida pela célula.

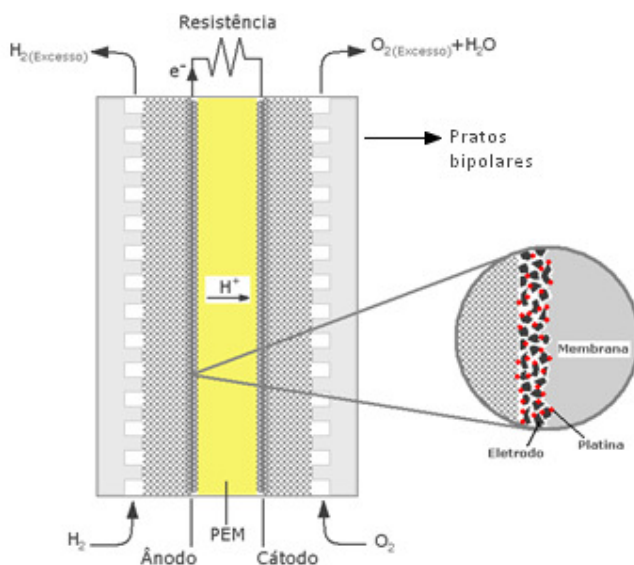


Figura 3: Visão esquemática de uma célula PEMFC unitária.

A camada de suporte, ou camada de difusão de gás, é formada por um meio poroso que tem como funções: (i) atuar como um difusor de gás (ii); fornecer suporte mecânico, (iii) fornecer uma via para os elétrons, e (iv) possibilitar um canal para retirada da água produzida nos eletrodos. A camada de suporte é normalmente à base de carbono em uma configuração tecida ou não de fibras pressionadas, que é montada entre o eletrodo e o prato bipolar. Sobre essa camada podem ser incorporados materiais hidrofóbicos como poli(tetrafluoroetileno) – PTFE (Teflon<sup>®</sup>), cuja função é evitar que a água encharque os poros do eletrodo, o que impediria que os gases entrassem em contato livremente com os sítios de catalisador. Além disso, o PTFE facilita a remoção da água produzida no catodo, uma vez que ele cria uma superfície hidrorrepelente sobre as passagens dentro do material de suporte. A membrana polimérica é

prensada entre duas folhas de eletrodo; a essa montagem dá-se o nome de conjunto eletrodo / membrana (“Membrane electrode assembly” – MEA). O eletrodo é formado por nanopartículas de platina ou suas ligas, com dimensões da ordem de 2 nm a 6 nm de diâmetro (WANG *et al.*, 2009; YOUSFI-STEINER *et al.*, 2009), suportadas em um aglutinante de carbono com alta densidade de área.

O sistema carbono / platina, juntamente com a membrana, forma o complexo da interface trifásica, cujo grau de intimidade é crítico para o desenvolvimento das reações eletroquímicas e, conseqüentemente, para o rendimento global da célula. Em regime permanente, assume-se que as reações eletroquímicas ocorram simultaneamente no catodo e no anodo, garantindo o balanceamento elétrico da célula. Na realidade, porém, tais reações são mais bem descritas por um mecanismo de várias etapas, conforme mostrado a seguir. O mecanismo de homólise do hidrogênio molecular para a produção de dois prótons e dois elétrons é conhecido como mecanismo de Volmer-Heyrovsky, no qual a platina atua como catalisador e suporte para que o hidrogênio seja adsorvido:



Um possível mecanismo de adsorção e redução do oxigênio descrito por Damjanovic e Brusic em 1967 (YOUSFI-STEINER *et al.*, 2009) é apresentado abaixo:



---

As elevadas perdas de potencial observadas no catodo requerem o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes do que a platina para a catálise da reação de redução do oxigênio (GONZALEZ; ZIGNANI; ANTOLINI, 2009). A isso se adiciona o fato de que a platina e o processo para a sua transformação em nanopartículas é responsável por boa parte dos custos de fabricação da célula, motivando a comunidade científica para o desenvolvimento de métodos para minimizar o seu uso em ambos os eletrodos.

Em um interessante estudo publicado por Moreno e colaboradores (2015), as análises de custo de desenvolvimento para células a combustível foram revistas, concentrando-se principalmente na tecnologia de célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC), porque a membrana polimérica é sólida, robusta e opera sob condições necessárias para aplicações mais urgentes, especialmente a automotiva. Atualmente, o custo das PEMFC ainda é demasiado elevado para comercialização em grande escala. O custo de eletrodos e membranas contribui substancialmente para o custo total, o que tem direcionado estudos no sentido de reduzir os custos desses componentes de modo que a PEMFC possa ser introduzida em grande escala no mercado de energia. Uma análise de cenários para os custos das PEMFC para uma aplicação automotiva mostra que a redução do custo da MEA em até 27% torna realizável um custo alvo de USD 40/kW em 2020, o que corresponde a uma redução de custo do catalisador de USD 3,55/kW e da membrana de USD 0,8/kW. A meta de custo final para a PEMFC de USD 30/kW será alcançada quando o custo da MEA for reduzido em 45%, o que corresponde a uma redução de custo projetado para o custo do catalisador de USD 6,41/kW e de USD 1,44/kW por membrana. Se forem cumpridos esses custos, a PEMFC chegaria a um preço competitivo em relação ao motor de combustão interna de veículos, o que permitiria o uso de PEMFC para geração de energia em um número significativo de setores. Na Figura 4 é apresentada uma representação gráfica das contribuições de cada componente principal das PEMFCs para o seu custo total, considerando-se sistemas de alto e baixo volume de produção.

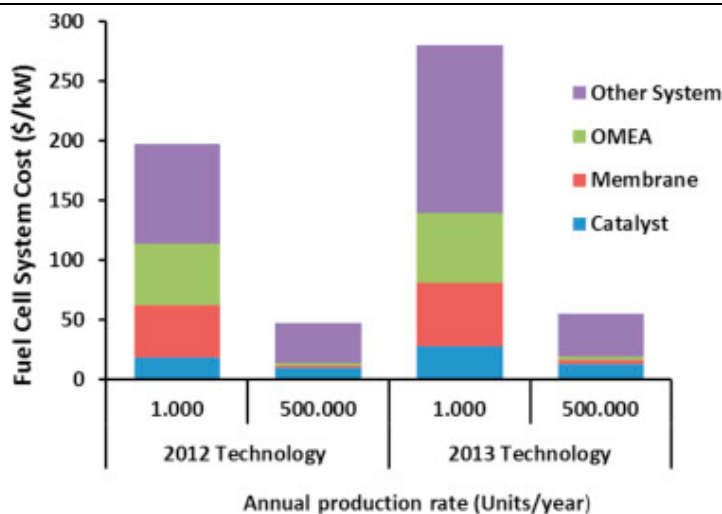


Figura 4: Contribuição por componente para o custo total do sistema na produção de baixo e alto volume (MORENO *et al.*, 2015).

Segundo os autores (MORENO *et al.*, 2015), estas análises mostram que a tecnologia de PEMFC é comercialmente viável apenas por meio da produção em massa, porque os custos são substancialmente reduzidos como o aumento do volume de produção. No entanto, a produção em massa só será possível se os desafios tecnológicos forem superados, em particular os custos de desenvolvimento de catalisadores e membranas eficientes, que impactam significativamente o custo total do sistema de célula a combustível.

De acordo com Yang e colaboradores (YANG; BERBER; NAKASHIMA, 2015) para se obter uma alta taxa de utilização do catalisador, melhor desempenho e durabilidade da célula e ainda um baixo custo de produção, é necessária uma estratégia eficiente de design da camada de catalisador que possa melhorar a acessibilidade do oxigênio. Os autores prepararam catalisadores eficientes e com melhor estabilidade com base em híbridos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e negro de fumo (CB), envoltos por um polímero próton condutor, poli[2,2'-(2,6-piridina)-5,5'-bibenzimidazol], antes da deposição do catalisador metálico de platina (Pt). Os resultados mostraram que a atividade do catalisador após a alimentação de apenas 10% de MWCNTs sobre o CB aumentou em 1,5 e 2 vezes em relação aos catalisadores à base de MWCNTs e CB somente, respectivamente. Os resultados também mostraram que a substituição de 90% em peso dos CNTs por CB na camada de catalisador não causa mudança significativa no seu desempenho e durabilidade sob 120 °C em condição não umidificada.

---

A importância e preocupação do meio acadêmico com os custos associados à carga de catalisadores aparece também no trabalho de Shukla e colaboradores (2015) que estudaram eletrodos finos para células PEMFC produzidos por “impressão por jato de tinta”. Membranas revestidas com catalisador (CCM) de Pt ( $0,026 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) com espessura da camada de catalisador entre 1,5 e 2  $\mu\text{m}$  e cargas de 10, 20, 30, 40 e 50% de Nafion (NL) sobre os eletrodos catódicos foram analisados. Comparando eletrodos convencionais com os eletrodos finos “impressos” de baixa carga, estes mostraram uma sensibilidade muito maior a pressões parciais de oxigênio. Os resultados sugerem que o transporte de oxigênio em macro escala e o transporte de prótons não são limitantes do eletrodo na faixa entre 20% e 40% em peso de Nafion. Atividade da Pt para a membrana “impressa” à pressão ambiente foi igual a  $196 \text{ A.mg}^{-1}$  de Pt, dez vezes maior do que uma membrana convencional revestida por pulverização, devido à sua reduzida espessura de camada, que reduzem as perdas de transporte na macro escala.

Com isso, a necessidade de emprego de platina nas células a combustível tem sido reduzida consideravelmente nos últimos anos. Dos  $28 \text{ mg.cm}^{-2}$  empregados nas primeiras células desenvolvidas no início dos anos 60 para o programa espacial americano, em 2009 apenas cerca de  $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$  no catodo e  $0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$  no anodo eram utilizados (YOUSFI-STEINER *et al.*, 2009), apresentando eficiência similar ou até mesmo superior à registrada por eletrodos mais antigos e com alto carregamento de platina. Isso foi possível por meio da redução das dimensões do catalisador empregado, dentre outras ações, aumentando consideravelmente a densidade de área disponível para que as reações se processem. Considerando o emprego de partículas esféricas e não porosas de platina, com a mesma massa de catalisador, mas utilizando-se partículas com o seu raio 50% menor, obtém-se um aumento da relação área/volume de 16 vezes. Uma vez que as reações catalisadas pela platina são reações de superfície, um aumento da relação área/volume do catalisador irá aumentar a sua atividade catalítica proporcionalmente.

A baixa temperatura de operação da célula é vantajosa em situações nas quais ela deve ser iniciada rapidamente a partir das condições ambientais, como nas aplicações automotivas. Porém, a baixa temperatura de operação traz também inconvenientes operacionais, tais como a necessidade de implantação de um elaborado sistema de controle da umidade da célula e a necessidade de emprego de gases reagentes com elevado grau de pureza, sob pena de envenenamento do catalisador metálico.

---

O trabalho conduzido por Casalbore-Miceli e colaboradores (1997), um dos primeiros destinados a investigar a natureza da condução protônica através de estruturas poliméricas, sugeriu que o fenômeno seria decorrente da migração protônica que ocorreria por meio da solução ácida aderida à superfície do polímero, fortemente influenciada pela umidade relativa do material. Com isso, um requisito essencial do sistema é manter o eletrólito úmido para garantir a condutividade protônica desejada. Por outro lado, uma vez que a célula operando a temperaturas inferiores a 100 °C produz água na forma líquida, deve-se manter um equilíbrio entre a água produzida e a água retirada da célula, para evitar o acúmulo indesejável.

Karpenko-Jereb e colaboradores (2015) conduziram uma avaliação sistemática da influência de alterações nos componentes de uma PEMFC sobre o seu desempenho. As influências individuais de 25 propriedades dos materiais foram avaliadas utilizando simulação CFD (“Computational Fluid Dynamics”) em uma célula a combustível unitária. Os cálculos de desempenho das células foram realizados aumentando ou diminuindo os valores de cada parâmetro avaliado e comparando os resultados com um cenário de referência. A dependência da densidade de corrente frente aos seguintes parâmetros foi analisada em detalhe: 1) o potencial da célula, 2) a densidade de potência, 3) o potencial da membrana, 4) a concentração média de água na PEM, 5) umidade relativa na interface CCL / GDL (“catalyst layer” / “gas diffusion layer”) e 6) o fluxo total de água através da PEM. Os resultados mostraram que as variações nas condutividades e espessuras da PEM e da GDL, bem como variações na porosidade da GDL, conduziram a alterações significativas no desempenho da célula. As características da camada de catalisador no anodo teve pouca influência sobre o comportamento das células a combustível. O aumento da espessura da camada de catalisador do catodo aumentou as densidades de corrente, enquanto a redução do coeficiente de transferência diminuiu o desempenho da célula. Na Figura 5 é apresentado o resultado gráfico de uma simulação, onde se demonstra que a redução em 50% da condutividade elétrica da GDL, da espessura e da condutividade da PEM causa uma alteração superior a 20% no desempenho geral da célula.

The PEM, CLs and GDL parameters, whose decrease by 50% influence the current density (at U=0.6V) by more than 5%

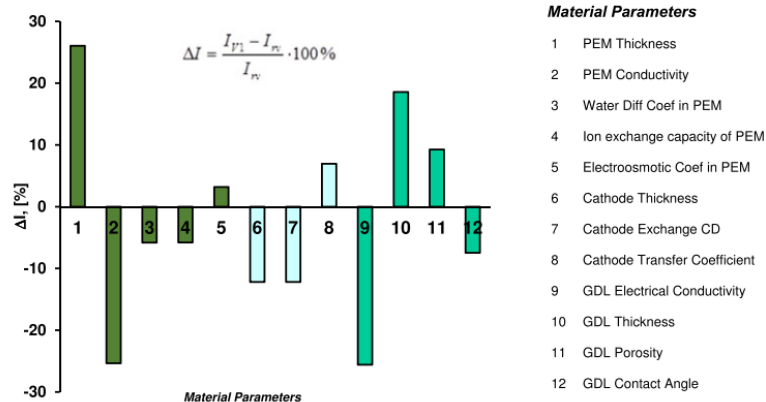


Figura 5: Efeito da redução em 50% dos parâmetros em estudo e o seu efeito sobre o desempenho da célula (KARPENKO-JEREB *et al.*, 2015).

A presença da água na PEMFC não é uma função somente das características da membrana e dos eletrodos, mas também das suas condições de funcionamento. Visando garantir e controlar a umidade do sistema em operação, os gases reagentes são geralmente umidificados por meio da sua passagem por uma coluna de água aquecida antes de serem abastecidos na célula (COSTAMAGNA, 2001). O objetivo durante a operação de uma célula é garantir que todas as suas partes estejam suficientemente hidratadas, sem que ocorra encharcamento. Manter a umidade adequada na membrana se torna particularmente crítico quando a célula é operada em altas densidades de corrente (cerca de  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ ), já que o transporte de massa relacionado à formação e distribuição da água limita a resposta da célula. O emprego de combustíveis reformados ou contaminados com o monóxido de carbono (CO) é também um grande problema quando a temperatura de operação da célula é inferior a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em geral, hidrocarbonetos reformados contêm cerca 1% de CO, que será preferencialmente adsorvido pelo catalisador, bloqueando a sua atividade catalítica e reduzindo o desempenho geral do conjunto. Com isso, quando a célula é operada a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , apenas poucas partes por milhão de CO no fluxo de gás combustível são tolerados pelo anodo. Apesar de reversível, ao fazer-se passar pelo eletrodo uma corrente de gás livre do contaminante, o efeito do envenenamento do catalisador pelo CO representa uma importante perda de potencial e de desempenho do sistema. O pós-tratamento dos combustíveis pode reduzir drasticamente o conteúdo deste contaminante, mas os custos associados com essa purificação são elevados.

Com isso, duas soluções têm sido utilizadas com o objetivo de minimizar o envenenamento do catalisador: (i) a elevação da temperatura de operação da célula para pelo menos  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

---

temperatura na qual há uma redução no processo de adsorção do gás pela platina; (ii) e o emprego de catalisadores à base de platina/rutênio (Pt/Ru) que toleram até 50 ppm de CO.

Uma maior temperatura de operação traria diversas vantagens técnicas e operacionais ao sistema, como a diminuição da resistência ôhmica do eletrólito e favorecimento da cinética das reações em ambos os eletrodos. Além disso, as limitações ao transporte de massa dos reagentes e produtos, na membrana e eletrodos, são reduzidas em temperaturas elevadas. Por fim, a maior temperatura de funcionamento minimizaria o envenenamento do catalisador pelo CO, permitindo a diminuição da carga de platina utilizada nos eletrodos e reduzindo os custos de produção do sistema. Nessas condições, a célula produziria também uma maior quantidade de calor residual para uma possível utilização para produção combinada de calor/eletricidade em aplicações estacionárias. O resultado final é uma melhora considerável no desempenho da célula, que motivou a fixação do objetivo de desenvolvimento de uma membrana que operando a 120 °C com 50% de umidade relativa produza uma condutividade protônica de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> (HICKNER *et al.*, 2004).

Para o desenvolvimento da chamada célula a combustível com eletrólito polimérico de alta temperatura (HTPEMFC), que opera entre 120 °C e 160 °C, novas membranas de troca iônica ou modificações das existentes são necessárias, uma vez que a Nafion<sup>®</sup> se desidrata rapidamente a tais temperaturas, a menos que pressões elevadas sejam aplicadas. Atualmente, um dos focos dos estudos da tecnologia PEMFC é o desenvolvimento de uma célula a combustível para o transporte terrestre, o que exige a presença de componentes de melhor desempenho e de baixo custo. O hidrogênio é considerado o principal candidato para esta aplicação, enquanto a reforma de gás natural é o principal candidato para o uso estacionário. Para aplicações automotivas, o objetivo tem sido melhorar a sua durabilidade, diminuindo exigências de temperatura, umidade relativa e reduzindo os custos, mas mantendo os mesmos níveis de desempenho.

Um reflexo destes esforços de desenvolvimento pode ser observado por meio do número de pedidos de patentes realizados entre os anos 1985 e 2015. Uma maneira segura de pesquisar por pedidos de patente é por meio da Classificação Internacional de Patentes (IPC – “International Patent Classification”), estabelecido pelo Acordo de Estrasburgo 1971. A IPC prevê um sistema hierárquico de símbolos, independentes da língua, para a classificação de patentes e modelos de utilidade, de acordo com diferentes áreas de tecnologia. Os códigos de

IPC são atribuídos pela maioria dos escritórios nacionais de patentes em todo o mundo e há aproximadamente 70.000 códigos subdivididos em subclasses, grupos, subgrupos ou níveis subdivisões (WIPO, 2016). Com isso, em pesquisa ao banco de dados de patentes mundiais disponibilizado pela plataforma “Orbit.com” (QUESTEL, 2016) empregando-se o IPC “H01M 8/10”, referente a “Fuel cells with solid electrolytes” são encontrados 35739 pedidos de patentes relacionados à construção, operação e manutenção de células do tipo PEMFC, além de processos de obtenção de membranas poliméricas para a aplicação neste mesmo tipo de célula a combustível. Dentre estes pedidos de patentes destacam-se alguns requisitantes com elevado número de solicitações submetidas aos órgãos de proteção intelectual, dentre eles a Toyota Motor e Toyota Central Research & Development Labs com 5372 pedidos de patente, Honda Motor (2715), Nissan Motor (2118), General Motors (523), Hyundai Motor (256), Daimler (243) e Audi (206), mostrando o elevado interesse do setor automobilístico na pesquisa e desenvolvimento deste tipo de sistema. Além do setor automobilístico, empresas de grande porte de outros setores industriais, mais ligados ao desenvolvimento de tecnologias e de sistemas de geração de energia, também se destacam dentre aquelas com maior número de pedidos de patente, tais como a Panasonic (1539), Toshiba e Toshiba Fuel Cell Power Systems (1307), Samsung Sdi (703), Sanyo Electric (456), Aisin Seiki (447), Hitachi (444), Equos Research (389), Mitsubishi Heavy Industries (383), Sony (321), Fuji Electric (303), dentre outros. Naturalmente, dadas as empresas listadas entre as maiores solicitantes de patentes, o Japão concentra o maior número de solicitações nos seus escritórios de proteção de propriedade intelectual, com 27688 pedidos de patente. Os Estados Unidos (12043), China (6620), Comunidade Europeia (5868) e Coreia do Sul (4591) também figuram entre os países com o maior número de pedidos.

### **3.2.2 Membrana trocadora de prótons (PEM)**

A função básica da membrana é proporcionar um canal de condução protônica, devendo o material ser um bom isolante elétrico. Como resultado, a condução iônica ocorre através dos grupos iônicos dentro da estrutura do polímero, enquanto os elétrons devem percorrer um caminho diferente passando pelos eletrodos e circuito elétrico externo. A membrana também mantém o combustível e o oxidante separados, evitando a mistura dos dois gases, devendo, portanto ser impermeável aos gases reagentes. Ela deve ser capaz de suportar condições adversas, incluindo catalisadores ativos, altas temperaturas, flutuações de temperatura, oxidantes fortes e radicais reativos. O polímero base da membrana ideal deve ter excelente

---

condutividade protônica, estabilidades química, térmica e mecânica, flexibilidade, baixa permeabilidade a gases, baixa absorção de água, baixo custo e boa disponibilidade.

O desenvolvimento de células a combustível incorporando membranas poliméricas teve início há mais de 50 anos. Porém, nas primeiras quatro décadas os avanços na sua tecnologia vieram basicamente de melhorias na concepção e desempenho dos catalisadores, dos conjuntos eletrodo/membrana (MEA), dos pratos bipolares etc. Novos materiais poliméricos condutores de íons representaram apenas uma pequena contribuição no crescente desenvolvimento dos sistemas (HICKNER *et al.*, 2004).

Somente na década de 1990 a pesquisa sobre as membranas se intensificou na tentativa de desenvolvimento de células comercialmente viáveis para produção de energia mais limpa e de forma mais eficiente. Com isso, o desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos a partir de materiais mais baratos e com melhores propriedades eletroquímicas se tornou uma das áreas de maior relevância dentre os esforços de pesquisa relacionados à célula a combustível. Fundamentalmente, dois objetivos distintos são almejados pelos pesquisadores: (i) a redução da permeabilidade ao metanol para aplicação em células a combustível com metanol direto (DMFC) e (ii) o desenvolvimento de uma membrana para operação com hidrogênio, que seja economicamente viável a temperaturas da ordem de 120 °C. É importante ressaltar que apesar dos benefícios trazidos à operação da célula pela elevação da temperatura de operação, a elevação almejada da temperatura do conjunto torna o material polimérico mais susceptível à ocorrência de fenômenos degradativos (mecânicos e químicos), diminuindo a sua vida útil, e torna mais difícil a tarefa de manter os níveis de umidade exigidos pelos materiais atualmente empregados. A vida útil da membrana deve ser melhorada para que a célula possa se tornar um produto comercialmente viável. Geralmente, é a vida útil da membrana que determina a vida da célula, razão pela qual é tão importante a compreensão do mecanismo de sua degradação.

O desenvolvimento de materiais com boas resistências química e térmica, que possam ser conformados como uma membrana com boa resistência mecânica e que possua a capacidade de conduzir prótons eficientemente entre os eletrodos em condições de baixa umidificação traria benefícios para o desempenho do conjunto. Dois fatores chave caracterizados para o alcance desses objetivos são a capacidade de absorver e acomodar a água entre as moléculas do polímero utilizando-a como meio para troca e transporte dos prótons e a sua capacidade

---

para manter uma boa condutividade protônica com pouca umidade retida, mesmo que a temperaturas elevadas. Além disso, segundo Ossiander e colaboradores (2014), a estabilidade ao longo da vida das membranas é um dos principais requisitos em relação à confiabilidade do eletrólito polimérico para aplicação em células a combustível de alta temperatura.

Tipicamente uma membrana é uma fina estrutura plana, que pode ser entendida como uma barreira que separa duas fases, controlando seletivamente o transporte de massa entre elas. Podem ser naturais, como as membranas plasmáticas, ou sintéticas, de origem polimérica, cerâmica, vítrea, metálica ou biológica. Ao longo dos últimos 30 anos, as membranas começaram a ser utilizadas em vários processos industriais como agentes de separação de compostos. A sua aplicabilidade tem-se alargado com o tempo e atualmente os processos de separação por membranas são utilizados em áreas tão diversas como a separação de gases, a dessalinização da água ou a hemodiálise.

Quanto à aplicação, é comum dividir o uso das membranas em seis tipos ou classes, a saber: osmose reversa, troca iônica, eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e nano filtração. A diferença básica entre essas classes é o diâmetro dos seus poros e a intensidade da força motriz necessária para a promoção da separação das espécies de interesse.

As membranas utilizadas em células a combustível são normalmente da classe de troca iônica, o que se refere ao fato de que o objetivo da membrana é permitir a migração de íons. As membranas de troca iônica podem ser aniônicas ou catiônicas. As aniônicas são utilizadas para o transporte de ânions, enquanto as catiônicas para o transporte de cátions. Como nas células PEMFC se quer uma membrana que permita a passagem de prótons, as membranas catiônicas são mais adequadas. Uma membrana de troca iônica deve possuir algumas propriedades fundamentais para seu bom desempenho. Devem ser permeáveis e ter uma boa seletividade, ou seja, a membrana deve permitir a passagem de íons, porém apenas íons de interesse.

O polímero ideal para a construção de uma membrana trocadora de prótons deve apresentar alta condutividade protônica e baixa condutividade elétrica, boa estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica tanto seca quanto úmida, baixa permeabilidade aos gases reagentes, baixo custo, alta disponibilidade e capacidade para fabricação em um conjunto eletrodo/membrana (HICKNER *et al.*, 2004).

---

Os polímeros usados são geralmente ionômeros, polímeros modificados para conter íons, normalmente grupos sulfônicos. Estes grupos iônicos hidrofílicos permitem o transporte de prótons através da membrana (COLLIER *et al.*, 2006). Células a combustível utilizando membranas de troca iônica perfluorosulfonadas têm recebido muita atenção por que elas fornecem alta densidade de potência em temperaturas de operação relativamente baixas (TANG *et al.*, 2007). Este tipo de membrana é um bom condutor de prótons, na presença de água os grupos sulfônicos dissociam-se facilmente em  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{H}^+$ , e assim os prótons encontram uma baixa resistência para o movimento através da membrana (COSTAMAGNA, 2001).

Em estado seco a Nafion<sup>®</sup> apresenta uma morfologia micelar reversa, na qual os “clusters” iônicos apresentam-se continuamente dispersos na fase de tetrafluoretileno. A hidratação do Nafion<sup>®</sup> ocorre com mudanças morfológicas e dimensionais. Quando a membrana absorve água acima de um dado valor crítico, os domínios iônicos incham-se para acomodar as moléculas de água e formam canais de transporte protônicos (COLLIER *et al.*, 2006). Tais canais são resultado da natureza hidrofóbico-hidrofílica de diferentes porções do polímero (HUTH; SCHAAR; OEKERMANN, 2009; KAWAI; KONNO; GOTO, 2007) e formam caminhos contínuos através da membrana, os quais se encontram completamente preenchidos com moléculas de água (KREUER *et al.*, 2004). Neste sistema, a condutividade protônica em membranas poliméricas é normalmente atribuída à difusão através do meio aquoso, pelos mesmos mecanismos que ocorrem em água pura:

- Difusão estrutural (mecanismo de Grotthuss) e
- Difusão veicular.

Esses dois mecanismos ocorrem concomitantemente, com grau de contribuição que depende da condição de hidratação da membrana. Porém, ambos são reprimidos em baixo grau de hidratação da membrana.

Na difusão estrutural, a condução ocorre por meio da formação e clivagem de ligações de hidrogênio consecutivamente, migrando através de estruturas de clusters de água em equilíbrio. À medida que a membrana é desidratada, a fase hidrofílica torna-se menor e o

---

número de interações água-água é reduzido e as ligações de hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo a difusão estrutural.

No mecanismo de difusão veicular o transporte do próton ocorre via um "veículo" que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. No caso do próton em meio aquoso, os transportadores são moléculas de água, que possuem um alto valor de coeficiente de difusão ( $D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (KREUER *et al.*, 2004). As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando. Simulações mostram que, com a desidratação da membrana, o mecanismo de difusão protônico desloca-se do mecanismo estrutural para o mecanismo veicular, onde em condições limites tem-se a predominância da difusão estrutural (alta hidratação) e difusão veicular (baixa hidratação) (ZAWODZINSKI *et al.*, 1993; PIVOVAR, 2006).

Em um eletrólito, a condutividade depende da concentração de prótons que é proporcional à concentração dos grupos ácidos e da sua dissociação. Em ionômeros, esta concentração também afeta a condutividade, já que as funções ácidas simultaneamente modificam a hidrofiliabilidade do polímero. No sentido de aperfeiçoar a dissociação, os ânions orgânicos devem ser selecionados a partir das bases conjugadas de ácidos fortes e superácidos (IOJOIU *et al.*, 2006).

Ácidos carboxílicos são ácidos fracos, o ácido acético, por exemplo, apresenta pKa a 25 °C próximo de 4,8, enquanto o ácido benzóico apresenta pKa próximo a 4,19. Ionômeros perfluorados funcionalizados com ácidos carboxílicos, tal qual a Flemion<sup>®</sup>, não são condutivos o bastante (IOJOIU *et al.*, 2006). Ácidos sulfônicos possuem caráter muito mais ácido do que ácidos carboxílicos. Cerfontain e Schnitger (1972, *apud* IOJOIU *et al.*, 2006) relataram valores de pKa negativos na faixa de -6,85 e -6,3 para ácidos sulfônicos arílicos substituídos com grupos eletrodoadores e eletrorreceptores.

Em 2014, Karpenko-Jereb e colaboradores (2014) apresentaram um modelo 1D para descrever o transporte de água e de carga através da membrana PEM na célula de combustível. As forças de condução consideradas foram o potencial elétrico e os gradientes de pressão e concentração. As propriedades da membrana, tais como a difusão de água, coeficientes eletro-osmóticos, absorção de água e condutividade iônica foram tratados como funções dependentes da temperatura. As dependências dos coeficientes de difusão e eletro-

---

osmótico sobre a concentração de água da membrana foram descritos por funções lineares. A condutividade da membrana foi calculada no âmbito da teoria da percolação, considerando que a fase condutora da PEM é formada por grupos funcionais hidratados e água absorvida. Este modelo de membrana desenvolvido foi implementado no CFD (“computational fluid dynamics”) código AVL FIRE usando acoplamento 1D/3D. As curvas de polarização simuladas em vários níveis de umidificação do catodo se mostraram em acordo com os experimentos, confirmando assim a validade do modelo.

### 3.2.3 Polímeros para aplicação como PEM

O interesse pelos ionômeros começou nos anos 40, juntamente com o início do desenvolvimento das resinas de troca iônica. As propriedades destes materiais são tão diferentes e suas aplicações tão numerosas e diversificadas que seus estudos tendem a aumentar continuamente. Os grupos iônicos são principalmente o ácido sulfônico ou o ácido carboxílico e neles os íons de hidrogênio podem ser parcial ou totalmente trocados por todos os tipos de cátions ou grupos catiônicos (HEITNER-WIRGUIN, 1996).

As membranas de troca catiônica de base orgânica em células a combustível foram originalmente concebidas por William T. Grubb em 1959. As primeiras membranas, fabricadas por Grubb e Niedrach da General Electric, foram ácidos sulfônicos imobilizados em uma resina fenol-formaldeído produzidos por condensação do ácido fenol-sulfônico com formaldeído. No entanto, a sua fragilidade e susceptibilidade à hidrólise impediram o seu uso comercial. As resinas sucessoras, baseadas em grupamentos de poli(estireno) parcialmente sulfonados, também apresentaram desempenho insatisfatório, com vida útil de cerca de 200 horas a 60 °C. O estado da arte no que se refere ao eletrólito polimérico utilizado em PEMFCs, pertence à família dos materiais totalmente fluorados. Desenvolvido pela DuPont no fim dos anos 1960, o Nafion<sup>®</sup> é um copolímero formado a partir do tetrafluoretileno (TFE), formando uma espinha dorsal perfluorada, semelhante ao Teflon<sup>®</sup>, com um comonômero dotado de cadeias laterais à base de éter vinílico perfluorado terminado com grupos ácidos perfluorsulfônicos (HICKNER *et al.*, 2004; HEITNER-WIRGUIN, 1996). A Estrutura unitária da membrana Nafion<sup>®</sup> é apresentada na Figura 6.

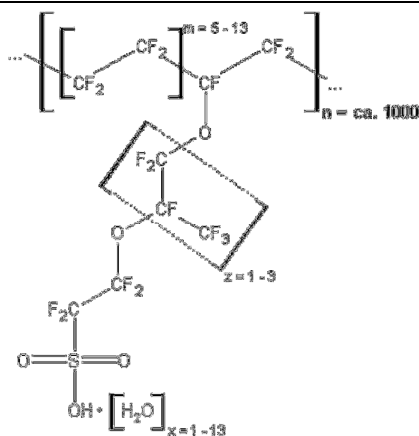


Figura 6: Estrutura unitária da membrana Nafion<sup>®</sup> em representação de traço.

A membrana Nafion<sup>®</sup> foi inicialmente concebida para ser utilizada como um separador em processos eletroquímicos cloro-alcálicos para a fabricação da soda cáustica, devido à sua boa condutividade iônica, resistência química e seletividade (HICKNER *et al.*, 2004). A boa seletividade da membrana permite a passagem de cátions e água, bloqueando a passagem de ânions, mesmo sob altas densidades de corrente e gradientes de concentração de íons. Assim, o uso desta membrana permite a produção de soda concentrada, com uma eficiência muito alta (HEITNER-WIRGUIN, 1996).

O grau de sulfonação desse material pode ser variado convenientemente, por meio de diferentes proporções dos dois monômeros formadores da cadeia. Com isso, uma maneira de se caracterizar a membrana é por meio do seu peso equivalente<sup>(2)</sup>, cujo intervalo típico vai de 900 a 1200 miliequivalentes de ácido sulfônico por grama de polímero seco. Nessas condições a Nafion<sup>®</sup> apresenta uma pequena retenção de cristalinidade, o que lhe confere boas propriedades mecânicas, além de apresentar alta condutividade protônica e moderada absorção de água. A série de membranas Nafion<sup>®</sup> 1100EW com espessuras de 2, 5, 7 e 10 mil<sup>(3)</sup> (Nafion<sup>®</sup> 112, 115, 117 e 1110) tem se mostrado a mais bem sucedida comercialmente. As membranas mais finas são geralmente aplicadas aos sistemas que operam com hidrogênio/ar, diminuindo assim as perdas resistivas, enquanto as membranas mais

<sup>2</sup> O conteúdo iônico é caracterizado pela relação entre o número de equivalentes-grama do condutor iônico e a massa de polímero seco, expresso como peso equivalente (“equivalent weight” - EW) com unidades de grama de polímero por equivalente. Alternativamente, pode-se também utilizar a capacidade de troca iônica (“ion exchange capacity” - IEC) com unidades de miliequivalentes por grama de polímero seco (mequiv/g ou mmol/g). A informação de peso equivalente ou capacidade de troca iônica ( $IEC = 1000/EW$ ) é fornecida com cada membrana.

<sup>3</sup> 1 mil é o equivalente à milésima parte da polegada, o equivalente a 25,4µm.

---

espessas são aplicadas às células com metanol direto, reduzindo a permeação do combustível (HICKNER *et al.*, 2004). As primeiras membranas Nafion<sup>®</sup> do tipo “extrusion-cast” foram a N-115 e a N-117. Elas satisfizeram as necessidades dos modos de operação com altas cargas de catalisador e baixas densidades de corrente dos primeiros esforços no desenvolvimento das células a combustível (BANERJEE; CURTIN, 2004). A operação com altas densidades de corrente tendem a desidratar a membrana, resultando em redução da condutividade. A solução imediata deste problema é a umidificação do combustível e a utilização de materiais com baixo peso equivalente (EW) que, inerentemente, possuem maior condutividade e são menos afetados pelo efeito da desidratação. A DuPont introduziu então de membranas mais finas e de baixo EW, como a N-105 (baixo EW e 5 mil de espessura), N-1135 e N-1035 (versões com EW padrão e reduzido, e 3,5mil de espessura), logo seguidas pela N-112 (EW padrão e 2 mil de espessura) (BANERJEE; CURTIN, 2004).

Um método para a produção industrial de membranas PEM finas para aplicação em células do tipo PEM FC foi descrito e patenteado por Myachi e Takeda (2009). O primeiro processo é a “extrusão” em um molde de modo a produzir um perfil de membrana, contendo o eletrólito sólido dissolvido em um solvente orgânico. Em seguida expõe-se a membrana moldada ao contato com um solvente pobre, ou seja, um solvente fraco para o eletrólito sólido, conferindo uma característica de “auto suporte” para a membrana moldada. A membrana parcialmente formada é então retirada do suporte na forma de uma membrana ainda “úmida”, que posteriormente é seca, de modo a produzir o eletrólito sólido.

A família de membranas do ácido perfluorosulfônico exibe excepcional estabilidade química e térmica, é estável ao ataque químico de bases, oxidantes e redutores fortes, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, e a temperaturas de até 125 °C. As membranas Nafion<sup>®</sup> têm exibido longa vida útil em determinadas aplicações e condições operacionais. Em células a combustível e testes de eletrólise da água, a vida útil da Nafion<sup>®</sup> chegou a até 60.000 horas de operação, na faixa de temperatura de 43°C a 82°C (LACONTI; HAMDAN; MCDONALD, 2003). Progressos nas técnicas de fabricação têm sido feitos. Embora filmes fundidos/extrudados tenham sido muito utilizados, a indústria está avançando para a produção de filmes a partir de secagem de soluções poliméricas, reduzindo custos e melhorando a eficiência da produção. Neste processo, a forma iônica do polímero é solubilizada em álcool e, em seguida, moldada em uma película de espessura desejada. A conversão de um polímero não-iônico para iônico, pronto para ser utilizado em uma célula combustível, é feita antes da solubilização. As

---

primeiras membranas perfluorosulfônicas preparadas pela DuPont apresentaram uma boa condutividade iônica, porém uma baixa seletividade iônica. Uma solução para este problema foi encontrado pela Asahi Glass Group, no Japão, que preparou a chamada membrana Flemion<sup>®</sup> caracterizada pela sua cadeia muito similar a Nafion<sup>®</sup>. A membrana Flemion<sup>®</sup> tinha uma seletividade de quase 100%, mas condutividade pobre.

A Companhia Dow Chemical produziu uma membrana similar, com cadeias ramificadas mais curtas, que apresentou uma densidade de potência duas vezes maior do que a atingida pela Nafion<sup>®</sup>, porém com baixa durabilidade. No entanto, em todos os casos, os materiais perfluorados, como a Nafion<sup>®</sup>, a Flemion<sup>®</sup> e os materiais da Dow apresentam custos de produção e disponibilidade de monômeros impeditivos para o desenvolvimento das células em larga escala.

Segundo Lawrence, Uamashita e Yamagichi (2015), muitos materiais poliméricos condutores de prótons diferentes têm sido desenvolvidos para células PEMFC. De fato, ao longo das últimas décadas, as pesquisas com novos materiais têm seguido diferentes caminhos, que buscam sempre o desenvolvimento de materiais que atendam aos novos requisitos de desempenho exigidos pelos sistemas. Dentre essas pesquisas destacam-se:

- i. o estudo e a síntese de novos materiais poliméricos, como os baseados em cadeias perfluoradas sulfonadas, poli(siloxano)s, poli(imida)s, polímeros estirênicos, polímeros com cadeia principal aromática e termoplásticos de alto desempenho;
- ii. o desenvolvimento de blendas poliméricas, com destaque para as blendas com o poli(benzimidazol) (PBI) e a Nafion<sup>®</sup>;
- iii. o desenvolvimento de sistemas compósitos orgânico-inorgânico, incorporando aos materiais poliméricos, “cluster” de óxidos metálicos superácidos com boa condutividade protônica em estado sólido;
- iv. os polímeros tridimensionais baseados nas redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e nas semi-IPNs, e os polímeros física ou quimicamente reticulados, neste caso, com destaque para os materiais baseados nos polímeros termoplásticos de alto desempenho, como as poli(éter éter cetona)s (PEEK) e as poli(arileno éter sulfona)s (PAES).

Ao longo dos anos de pesquisa, os polímeros estirênicos e seus derivados talvez tenham sido os materiais mais intensamente estudados, além da Nafion<sup>®</sup>. Dois materiais dessa família

---

candidatos ao uso como membrana comercialmente viável foram as membranas BAM, desenvolvidas e produzidas pela Ballard Advanced Materials Corporation, e o copolímero de estireno sulfonado-etileno-butileno-estireno (SEBS), produzido pela Dais Analytic.

As membranas BAM foram desenvolvidas a partir de uma nova família de copolímeros sulfonados incorporando ácido  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -trifluoroestireno sulfônico e ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -trifluoroestireno sulfônicos substituídos. Acredita-se que esses copolímeros sejam aleatórios tanto em relação à composição dos monômeros quanto em relação à adição do grupo sulfônico. A literatura (HOOGERS, 2003; LACONTI; HAMDAN; MCDONALD, 2003) relatou que estas membranas exibiram desempenho superior às membranas perfluoradas, tal como a Nafion<sup>®</sup> 117, em densidades de corrente superiores a  $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Os polímeros estirênicos, baseados nos monômeros de estireno e divinil benzeno foram estudados como membranas trocadoras de prótons. Infelizmente, como era de se esperar para qualquer alquibenzeno, a posição benzílica é muito sensível à oxidação e qualquer radical livre criado nesta posição é ainda beneficiado pela dupla estabilização: (i) como radical terciário e (ii) devido à deslocalização dada pela ressonância do elétron desemparelhado no anel aromático (IOJOIU *et al.*, 2006). As membranas desenvolvidas pela Dais Analytic chegaram a atingir condutividades da ordem de  $0,07 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  quando totalmente hidratadas. Os grupos estirênicos são isolados em blocos pelo direcionamento obtido na polimerização; com isso, a sulfonação do polímero conduz à formação de blocos sulfonados, o que confere ao polímero propriedades singulares. As membranas Dais são mais baratas de se produzir do que as membranas Nafion<sup>®</sup>. Além disso, elas apresentam uma rede de micro fases separadas devido à formação de blocos de diferentes graus de polimerização.

A principal desvantagem do emprego de materiais hidrocarbônicos em células a combustível é a sua estabilidade oxidativa muito menor do que a dos materiais perfluorados ou parcialmente perfluorados, devido à sua característica parcialmente alifática. Com isso, os sistemas anteriores tiveram seu uso limitado a sistemas de baixa potência (1kW) e temperaturas máximas de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (HICKNER *et al.*, 2004).

Uma forma de aumentar a vida útil do poliestireno sulfonado é a reticulação sobre uma estrutura de fluoreto de poli(vinilideno) – PVdF. Tais materiais não são redes poliméricas interpenetrantes verdadeiras, mas sim enxertos reticulados. A sua grande vantagem é associar

---

as boas propriedades termomecânicas do PVdF, a sua resistência à oxidação e o seu caráter hidrofóbico à rede tridimensional iomérica de poliestireno (IOJOIU *et al.*, 2006). Métodos para o enxerto de grupos estirênicos ao esqueleto da cadeia polimérica também foram desenvolvidos. Desta forma o polímero contendo o grupo iônico seria adicionado a uma estrutura hidrofóbica.

Em um dado momento, acreditou-se que os polímeros aromáticos seriam também um caminho promissor para o desenvolvimento de polímeros para a aplicação como PEM devido à sua disponibilidade, processabilidade, variedade de composições e estabilidade ao ambiente da célula. A família do poli(arileno éter), como o poli(arileno éter éter cetona) e a poli(arileno éter sulfona) são foco de várias investigações. Esta família de copolímeros é atrativa devido à sua conhecida estabilidade a oxidação e hidrólise sob condições severas de uso e devido às diferentes estruturas químicas possíveis, incluindo materiais parcialmente fluorados.

Ueda e colaboradores (Hickner *et al. apud* Ueda *et al.*, 2004) sintetizaram uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada via copolimerização direta, mostrando que estes copolímeros aleatórios apresentavam morfologias de fases hidrofóbicas e hidrofílicas separadas dependendo do grau de sulfonação. A condutividade e a absorção de água também aumentaram com o grau de sulfonação até que, com 60% molar de sulfonação, o polímero ficou encharcado, tornando-se inútil como PEM. Os resultados indicaram que a condutividade protônica deveria ser balanceada com a absorção de água e as propriedades mecânicas da membrana.

A copolimerização direta de poli(arileno éter cetona) sulfonadas também é possível utilizando monômeros dialilcetona sulfonados. Devido à flexibilidade de incorporação de vários grupamentos químicos, as poli(arileno éter cetona) e poli(arileno éter sulfona) sulfonadas servem como substrato ideal para a incorporação de compostos inorgânicos, formando membranas nano compósitas.

Poliimidazóis com cinco anéis são materiais de alto desempenho, no entanto, quando poliimidazóis ftálicos sulfonados são utilizadas como PEMs em células a combustível, elas degradam rapidamente ao passo que as poliimidazóis naftalênicas são muito mais estáveis nesse ambiente. É provável que a hidrólise da estrutura leve à cisão de cadeia da poliimida ftálica fazendo com que a membrana torne-se frágil. Uma vez que o anel de seis carbonos das poliimidazóis

---

naftalênicas é muito mais estável à hidrólise, esta estrutura química é um pouco mais adequada para aplicações como PEM, mas a sua estabilidade ainda é questionável. As investigações preliminares sugeriram que poliimididas de seis anéis eram promissoras como PEMs, no entanto, a sua baixa solubilidade limitava a formação da membrana e posterior utilização em células a combustível, havendo, portanto, a necessidade de incorporação de um comonômero que melhorasse a solubilidade do polímero (HICKNER *et al.*, 2004).

Para operações em alta temperatura que exigem uma estabilidade maior que 5000h, as poliimididas de seis anéis não tem se mostrado adequadas, sendo descartadas para uso como PEMs. Não obstante, a maioria dessas poliimididas apresenta permeabilidade ao metanol e coeficientes de arrasto eletro-osmótico extremamente baixos podendo ser úteis como membranas para células a metanol direto (HICKNER *et al.*, 2004).

Segundo Hickner e colaboradores (2004), além dos polímeros perfluorados, das poli(arileno éter) e das poliimididas, várias estruturas poliméricas foram estudadas para serem aplicadas como membranas trocadoras de prótons, por exemplo as poli(fenilquinoxalinas) sulfonadas, poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) sulfonado, poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) sulfonado, poli(4-benzoil-1,4-fenileno) homo e copolímero sulfonado, poli(ftalazinona éter cetona)s sulfonadas, poli(ftalazinona éter sulfona)s sulfonadas etc.

O poli(benzimidazol) (PBI) sulfonado recebeu muita atenção do meio acadêmico, tanto como bom candidato a membrana trocadora de prótons quanto como suporte para incorporação de ácido fosfórico, produzindo membranas secas PBI/ácido fosfórico para a aplicação em altas temperaturas.

Alternativamente, os poli(fosfazeno)s sulfonados são materiais atrativos para aplicação como PEM, tanto com hidrogênio/ar quanto com metanol, devido à sua boa estabilidade térmica e química, além da facilidade de quimicamente adicionar grupos laterais à cadeia principal obtendo-se amplas possibilidades de capacidade de troca iônica (“Ion Exchange Capacity” - IEC). Os estudos de Wycisk e colaboradores (2006) mostraram que o poli[(3-metilfenoxi)(fenoxi)fosfazeno] e o poli[bis(3-metilfenoxi)fosfazeno] podem ser sulfonados com SO<sub>3</sub> em solução de dicloroetano, obtendo um material com IEC igual a até 2,0 meq.g<sup>-1</sup>. Membranas obtidas por “casting” (100 µm a 200 µm de espessura) de polímeros sulfonados com até 1,4 meq.g<sup>-1</sup> exibiram boas propriedades mecânicas a temperatura

---

ambiente, tanto no estado seco quanto úmido. As baixas temperaturas de Tg, que fragilizam as membranas nas condições de operação da célula, levaram os pesquisadores a explorar a reticulação desses polímeros.

O poli(dimetilsiloxano) possui uma temperatura de transição vítrea baixa, baixa resistência química a meios ácidos ou alcalinos e alta permeabilidade a oxigênio, o que não se espera ser um problema tão grave já que a membrana é encharcada com água. No entanto, outras propriedades do poli(siloxano) são a excelente estabilidade térmica e oxidativa. Ionômeros híbridos orgânico-inorgânicos foram preparados apresentando alta condutividade, alta estabilidade eletroquímica e térmica, porém, baixa resistência mecânica (IOJOIU *et al.*, 2006).

Materiais compósitos também podem ser usados como PEMs. Alguns sólidos inorgânicos apresentam alta condutividade, mas propriedades mecânicas ruins que não permitem que sejam moldados na forma de uma membrana fina. Uma solução é a impregnação deles com um ligante polimérico. Dessa forma, alta condutividade foi alcançada empregando ácido fosfatoantimônico e diversos ligantes, como as borrachas NBR, EPDM e o PVdF. Condutividades da ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> foram obtidas, mas com uma alta concentração de ácido, cerca de 70% em peso. O uso de ácidos inorgânicos insolúveis na matriz ionomérica produziu condutividade satisfatória, com valor de IEC razoável. Usados em ionômeros de alto desempenho como poli(sulfona) sulfonada não revelaram qualquer melhoria nas propriedades mecânicas. Características cruciais que estes materiais devem possuir são: (i) estabilidade eletroquímica, (ii) melhoria da condutividade, (iii) não indução de qualquer degradação e (iv) não serem removidos pela água (IOJOIU *et al.*, 2006).

Interesse em novos eletrólitos poliméricos sólidos tem levado alguns grupos de pesquisa a investigar outros materiais contendo moléculas protonadas como alternativa ao ácido sulfônico. Atenção especial tem que ser dada à seleção dos grupos aniônicos, que deve ser eletroquimicamente estável e deve fornecer alta condutividade protônica. Nesse contexto, polímeros e copolímeros de monômeros contendo ácido fosfônico foram relatados. Existem poucos trabalhos sobre o ácido fosfônico com polímeros para aplicações como membranas de células a combustível. Eles têm menor acidez do que o ácido sulfônico, no entanto, acredita-se que a sua melhor estabilidade química e térmica em relação ao polímero correspondente funcionalizado com ácido sulfônico ofereça vantagens (IOJOIU *et al.*, 2006). Allcock e

---

colaboradores (2002) investigaram o potencial de utilização de poli(fosfazenos) fosfonados como membrana para utilização em células a combustível a metanol direto, com valores de IEC entre  $1,17 \text{ meq.g}^{-1}$  e  $1,43 \text{ meq.g}^{-1}$  e condutividade protônica entre  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Os esforços acadêmicos mais recentes tem se direcionado para pesquisas com polímeros tridimensionais, baseados nas redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e nas semi-IPNs, física ou quimicamente reticulados, dentre os quais os poli(arileno éter sulfona)s se destacam pelos promissores resultados apresentados até então. Além desses, mais recentemente tem-se percebido um crescente número de trabalhos publicados relativos ao desenvolvimento de membranas poliméricas compósitas, reticuladas ou blendas, destinadas ao emprego em células a combustível de alta temperatura, empregando ácido fosfórico adsorvido na membrana polimérica como eletrólito.

Sasikala e colaboradores (2014) estudaram membranas compósitas de poli(éter éter cetona) sulfonados (SPEEK) contendo bentonita funcionalizada ( $\text{HSO}_3\text{-BEN}$ ), para uso como membranas PEM para as células a combustível a metanol direto (DMFC). Neste estudo, a bentonita foi funcionalizada por meio da introdução de grupos de ácido sulfônico. As membranas compósitas apresentaram boas propriedades mecânicas e térmicas. As DMFCs empregando membrana composta SPEEK- $\text{HSO}_3\text{-BEN}$  apresentaram pico de densidade de potência de  $140 \text{ mW.cm}^{-2}$ , enquanto pico de densidades de potência de  $71 \text{ mW.cm}^{-2}$  foram obtidas para uma DMFC empregando membrana SPEEK convencional a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados mostram que as membranas compósitas exibem uma menor permeabilidade ao metanol em comparação com a membrana SPEEK não modificada.

Uma série de poli(arileno éter cetona)s duplamente reticuladas (QPEEK) foi sintetizada por Zhang e colaboradores (2015) para absorver ácido fosfórico (PA) para células PEMFC de alta temperatura. A fim de melhorar a sua estabilidade mecânica e prevenir a oxidação, sem contudo sacrificar a condutividade protônica, uma série de membranas híbridas orgânicas-inorgânicas duplamente reticuladas foram preparadas utilizando (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES) como um agente de reticulação. A amina do APTES reage com dois grupos de brometo de benzila para a formação da rede de ligação cruzada principal. A rede de ligações Si-O-Si gerada pela hidrólise do silano no APTES forma a rede de reticulação secundária. As redes de ligações cruzadas duplas melhoraram a estabilidade mecânica e

oxidativa de membranas dopados com PA. As membranas suportaram até 15,3 h em reagente de Fenton a 80 °C. Durante a hidrólise do silano, a liberação de pequenas moléculas (de H<sub>2</sub>O e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) formou poros na superfície e no interior das membranas. Esses poros e os grupos Si-OH resultantes aumentaram a capacidade de absorção de PA e a condutividade protônica. A maior condutividade alcançada para o PA-QPEEK-10%APTES a 200 °C, sob condições anidras, foi igual a é de 61,7 mS.cm<sup>-1</sup>, conforme mostrado na Figura 7.

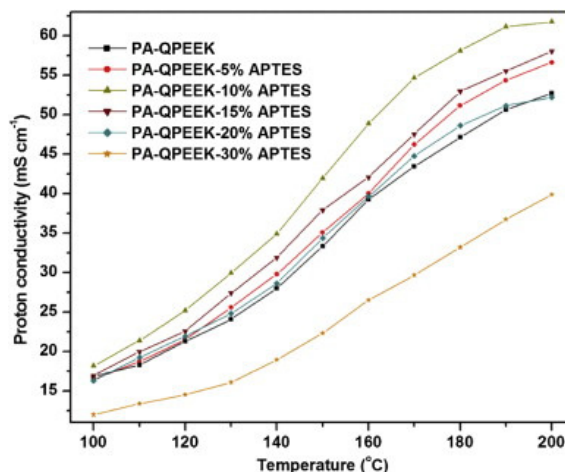


Figura 7: Condutividade protônica da série de PA-QPEEK-x%APTES (ZHANG *et al.*, 2015).

Os resultados publicados por Furtado Filho e Gomes (2012), acerca de uma PEM baseada em compósito bisfenol-A-polissulfona (SPSF) sulfonada contendo ácido tungstofosfórico (TPA) e modificado por feixe de elétrons (EB), os levou a sugerir a membrana compósita de SPSF / TPA como promissora para aplicações como PEMs em células a combustível. Em estudos com estes compósitos verificou-se que a reticulação afeta fortemente as propriedades das membranas, reduzindo a sua expansão, mas, ao mesmo tempo, diminuindo a sua condutividade protônica. O desempenho das PEMs testadas em células a combustível de H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> se aproxima do desempenho da Nafion® 117 comercial nas mesmas condições. As PEMs apresentaram estabilidade adequada por 2 dias, durante os quais não se observou perda de desempenho, porém, os estudos por TGA revelaram que a introdução do grupo sulfônico por reação de sulfonação reduziu a estabilidade térmica das membranas SPSF. Apesar disso, a introdução de TPA na matriz SPSF reduziu significativamente a degradação da cadeia principal para temperaturas mais baixas.

Segundo Ossiander e colaboradores (2014) a estabilidade ao longo da vida das membranas é um dos principais requisitos em relação à confiabilidade do eletrólito polimérico para

---

aplicação em células a combustível de alta temperatura. Os autores verificaram uma melhora na durabilidade de membranas poli(benzimidazol) (PBI) termicamente reticuladas em operação em ciclos repetidos. A absorção de líquido e inchaço da membrana em ácido fosfórico aumentaram com períodos de cura mais longos. Períodos de cura das membranas mais longos não influenciaram o desempenho inicial das membranas, mantendo um comportamento constante por 2300 h. No entanto, a membrana com maior tempo de cura (3 h) apresentou melhor estabilidade. Análise *post-mortem* foi realizada para identificar os mecanismos de degradação envolvidos. Embora tenha sido observada uma perda significativa de ácido fosfórico e uma redução da atividade eletroquímica da superfície no catodo para ambas as MEAs pós-curada, a amostra de membrana seca por 3h apresentou uma resistência significativamente maior contra a formação “pits” durante o ensaio.

Xu e colaboradores (2015) empregaram o óxido de grafite funcionalizado com o líquido iônico 3-aminopropiltriétoxissilano como material de enchimento em uma membrana de polibenzimidazol (PBI) para as células a combustível de alta temperatura. A membrana compósita de óxido de grafite funcionalizado / polibenzimidazol (ILGO / PBI) exibiu um nível adequado de condutividade protônica quando embebida com baixa carga de ácido fosfórico, o que possibilita a sua utilização em células a combustível, evitando lixiviação de ácido e corrosão de materiais. A condutividade protônica das membranas ILGO / PBI a 175 ° C foram da ordem de 0,035 S.cm<sup>-1</sup>. O desempenho da célula a combustível de membranas ILGO / PBI apresentou uma densidade de potência máxima de 320 mW.cm<sup>-2</sup> a 175 ° C, valor mais elevado do que o de uma membrana de PBI pura.

Ketpang e colaboradores (2015) relataram um alto desempenho e durabilidade de eletrólitos poliméricos operados em células a combustível de baixa umidade relativa. Isto foi alcançado por meio da incorporação de nanotubos de óxidos de zircônio (ZrNT) mesoporosos em uma membrana de Nafion. Os ZrNT porosos com um diâmetro médio de 90 nm foram sintetizados por pirólise a 600 °C, sob uma atmosfera oxidante, das fibras de polímero eletrofiadas precursoras já incorporadas com zircônio. A boa capacidade de retenção de água e a morfologia tubular das cargas de ZrNT resultaram em difusão facilitada da água através da membrana, que levou a uma melhora significativa da condutividade protônica da membrana sob condições totalmente úmidas ou secas. Em comparação com uma membrana comercial (Nafion, NRE-212) operando com 50% e 100% de umidade relativa a 80 °C, a membrana Nafion-ZrNT exibiu densidade de potência a 0,6 V de 2,7 e 1,2 vezes mais elevada do que a

---

membrana comercial, respectivamente. Sob condições secas (18% de UR a 80 °C), a membrana Nafion-ZrNT exibiu uma densidade de potência 3,1 vezes mais elevada do que a membrana NRE-212. Além disso, a membrana Nafion-ZrNT também exibiu funcionamento durável durante 200 h, sob 18% de UR a 80 °C. O desempenho da membrana compósita Nafion-ZrNT foi atribuído, principalmente, a redução da resistência ôhmica devido à incorporação dos nanotubos mesoporosos higroscópicos.

Em estudo publicado por Moreno e colaboradores (2015), membranas poliméricas foram preparadas como um composto de poli(benzimidazol) (PBI) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados (PBI-CNT) e PBI somente. Cada membrana foi dopada com  $H_3PO_4$  (PA) e utilizada como PEM em uma célula a combustível. As condutividades protônicas a 180 °C para a membrana PBI dopada (PBIPA) e a membrana PBI-CNT dopada (PBICNTPA) foram respectivamente iguais a  $6,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $7,4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . Em uma célula a combustível alimentada com  $H_2/O_2$  não umidificados e catalisador de Pt, a célula com membrana PBICNTPA apresentou tensão de circuito aberto superior (0,96 V) à célula com membrana PBIPA (0,8 V) a 180 °C. A estabilidade mecânica da membrana melhorou com a adição dos nanotubos de carbono. A resistência à ruptura da membrana PBI-CNT contendo 1% m/m de CNT foi de 32% maior e o módulo de Young foi de 147% maior do que os valores para uma membrana de PBI apenas.

As membranas de troca protônica de alta temperatura estudadas por Li e colaboradores (2015) foram sintetizadas por meio de tratamento com feixe de elétrons de filmes de poli(etileno-alt-tetrafluoroetileno) (ETFE) comercial e subsequente “grafitização” via copolimerização radicalar com 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e 2-hidroxietil acrilato (HEA). O grau máximo de “grafitização” alcançado foi de 193%. Ambos os monômeros enxertados são hidrofílicos e levaram a uma alta afinidade da membrana por ácido fosfórico, resultando em uma dopagem com ácido fosfórico num nível máximo de 310%. As membranas “grafitizadas” conjugaram a estabilidade da cadeia carbônica do polímero ETFE com cadeias laterais hidrofílicas. Como indicado pelas curvas de tensão-deformação, as membranas mostraram boa estabilidade mecânica. Além disso, os polímeros ácido-compósitos são termicamente estáveis até cerca de 210 °C. Os materiais poliméricos ácido-compósitos foram testados em células a combustível de  $H_2/O_2$  a 120 °C, obtendo-se densidades de potência de até  $108 \text{ mW.cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $200 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Lee e Lee (2014) desenvolveram um novo conceito de criação de membrana para melhorar a condutividade protônica e manter um nível de dopagem de ácido constante por um período prolongado de tempo para células a combustível com eletrólito polimérico de média e baixa temperaturas (MT/LH-PEMFC). Uma membrana de polímero é preparada por meio de rearranjo térmico a 350 °C de uma membrana precursora de poli(imida) (HPI) contendo grupos hidroxila, seguida por subsequente impregnação com ácido. O tratamento térmico durante 1 h converteu o HPI em uma membrana de poli(benzoxazol) termicamente rearranjado (PBO-TR) com elevada área superficial, semelhantes a zeólitos. A estrutura microporosa e os grupos básicos de Lewis (-C=N-) nas porções de benzoxazol contribuíram para a impregnação estável de pequenas moléculas de ácidos (por exemplo, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e HPF<sub>6</sub>) em grandes quantidades no interior da matriz de polímero, conforme pode ser visualizado na Figura 8.

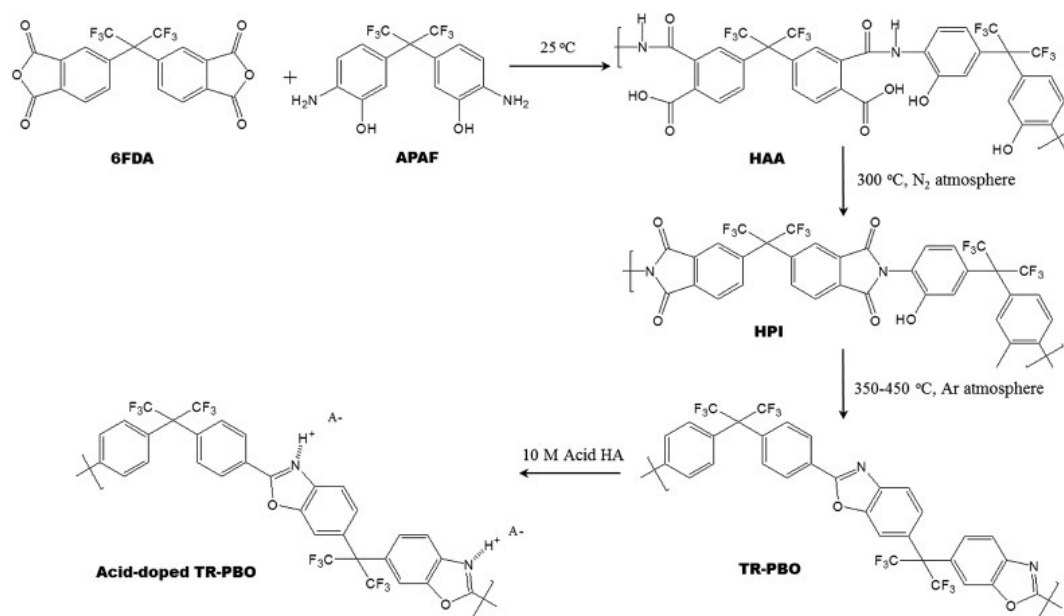


Figura 8: Esquema de preparação das membranas PBO-TR e do processo de dopagem ácida (LEE; LEE, 2014).

Neste sistema, o nível de dopagem com ácido diminui com o aumento do tamanho das moléculas ácidas dopantes. A membrana PBO-TR impregnada com HCl tem o nível de dopagem mais elevado e uma excelente condutividade protônica ( $1,60 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  a 130 °C e UR de 28%) quando comparado ao PBI ( $6,59 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ , nas mesmas condições). Diferente de um sistema PBI dopado com ácido comum, as membranas PBO-TR não exibem uma lixiviação ácida grave, mesmo em ciclos repetidos de aquecimento e arrefecimento entre 90 °C e 130 °C.

Para além das membranas poliméricas dopadas com ácidos, sobretudo ácidos fosfóricos para aplicação como eletrólitos, os compósitos poliméricos orgânico/inorgânico tem, também, encontrado aplicações em células PEMFCs tradicionais, onde o polímero cumpre o papel de eletrólito com a função de exercer a condução protônica entre catodo e anodo. No trabalho de Choi e colaboradores (2012) foi relatada a síntese de membranas compósitas de Nafion/óxidos de grafeno (GO) para aplicação em células a combustível a metanol direto (DMFC). Segundo os autores, os GOs interagem tanto com a cadeia carbônica não polar quanto com os grupamentos iônicos polares da Nafion, devido às suas características anfifílicas atribuíveis a conjugação de grupos funcionais hidrofóbicos e hidrofílicos. Por conseguinte, as folhas de GO servem para modificar as microestruturas dos dois domínios da Nafion. Em particular, as propriedades de transporte da Nafion foram favoravelmente manipuladas pela incorporação de GOs. Estes modularam os canais iônicos da Nafion e diminuíram a permeação do metanol preservando a condutividade protônica. Além disso, fortes interações interfaciais devido à inserção de nanopartículas de GOs na matriz polimérica melhoraram as propriedades térmicas e mecânicas do material. Em particular, explorou-se a membrana Nafion/GO como eletrólito para células DMFC, a fim de resolver a questão da permeabilidade do metanol (metanol “crossover”). Esta membrana compósita em comparação com a Nafion 112 para DMFC melhorou notavelmente o desempenho da célula, especialmente em condições de operação severas, conforme ilustrado na Figura 9.

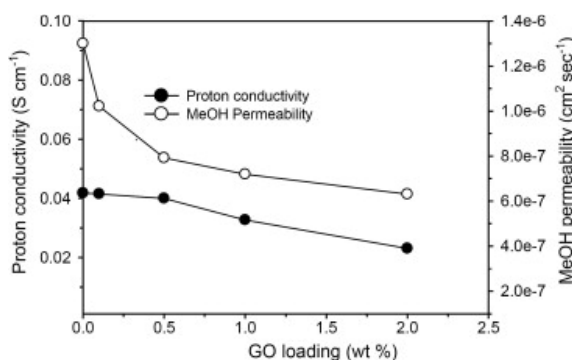


Figura 9: Condutividade protônica e permeabilidade ao metanol de membranas compósitas em função da carga de óxidos de grafeno (GO) (CHOI *et al.*, 2012).

O estudo de Branchi e colaboradores (2014) relata a síntese e caracterização de alumina sulfatada e de membranas compostas, preparadas pela dispersão do óxido funcionalizado em Nafion, atuando como eletrólitos em PEMFCs. Verificou-se que variações nas rotas de síntese

---

foram capazes de determinar diferentes morfologias e dimensões das partículas e diferentes graus de funcionalização. Além disso, a incorporação de alumina na Nafion mudou as características da membrana, especialmente em relação à hidratação. Testes *in situ* das células revelaram melhores propriedades da interface membrana-eletrodos com o aumento da temperatura de funcionamento da célula.

Nos estudos de Li e colaboradores (2015), uma nova membrana composta usando imidazol como portador anidro de prótons para células a combustível de temperatura elevada foi investigada. As porções de imidazol foram imobilizadas no interior de uma membrana compósita Nafion/poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) por meio da formação *in situ* de nanopartículas de sílica funcionalizadas com imidazol na dispersão de Nafion. A membrana formada apresenta uma forte interação entre os grupos de ácido sulfônico da Nafion e porções de imidazol protonadas, que leva a uma condutividade protônica anidra de  $0,018 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com a introdução da matriz de PTFE, a resistência mecânica da membrana foi melhorada. A densidade de potência de pico de uma única célula montada a partir da membrana híbrida foi de  $130 \text{ mW.cm}^{-2}$  sob  $350 \text{ mA.cm}^{-2}$  a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  sem umidificação externa, mantendo-se estável durante 20 horas de operação contínua.

Apesar de ter se apresentado como uma das primeiras abordagens efetuadas pela academia com o objetivo de se desenvolver uma nova membrana PEM, a síntese de novos polímeros e especialmente a modificação ou mistura na forma de blendas poliméricas ainda se fazem presentes entre as abordagens atualmente em estudo pela comunidade acadêmica mundial.

Wang e colaboradores (2015) estudaram uma série de poliamidas aromáticas sulfonadas contendo grupos nitrila (SPA-xx) preparadas usando 2,6-bis(4-aminofenoxi) benzonitrila, sal de sódio do ácido 5-sulfoisoftálico e ácido tereftálico como materiais de partida. Todos os polímeros sulfonados apresentaram boa solubilidade, podendo produzir PEMs flexíveis por “casting”. Os resultados obtidos indicaram que estas poliamidas aromáticas sulfonadas possuem boas estabilidade dimensional e a estabilidade química, condutividade protônica e estabilidade térmica. A membrana SPA-100 com valores de IEC de  $1,87 \text{ meq.g}^{-1}$  apresentou inchaço da ordem de 16,5% e condutividade protônica de  $141 \text{ mS.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Wang e colaboradores (2015) relataram a síntese de duas séries de poli(benzotiazóis) sulfonados contendo naftaleno, derivado da 2,2-bis (4-carboxifenil) hexafluoropropano (6FA)

ou ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (NA), sintetizados por policondensação com os monômeros não-sulfonados 2,5-diamino dicloridrato de 1,4-benzenoditiol (DABDT) e monômero sulfonado ácido 4,8-dissulfonil-2,6-naftaleno dicarboxílico (DSNA). Os polímeros da série sPBT-6FA contendo DSNA mostraram-se solúveis em solventes polares apróticos tais como dimetil-sulfóxido ou 1-metil-2-pirrolidinona, ao passo que sPBT-NA65 com NA não se mostrou solúvel em solventes apróticos polares comuns. Por conseguinte, a incorporação tanto de naftaleno e unidades hexafluoroisopropilideno flexíveis melhoraram a solubilidade da série de polímero sPBT. Os polímeros foram avaliados como membranas de troca protônica e exibiram excelente estabilidade dimensional, elevadas estabilidades térmica e oxidante, boas propriedades mecânicas e condutividades protônicas elevadas. As condutividades protônicas de sPBT-6FA65 foram  $0,25 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  em água e  $0,018 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  sob condições de 35% de umidade relativa.

Segundo Xie e colaboradores (2014) polímeros ramificados sulfonados possuem excelentes propriedades como membranas PEMs. No entanto, poucos polímeros sulfonados altamente ramificados são relatados como PEMs. Segundo os autores, os polímeros altamente ramificados, incluindo o método para aumentar o grau de ramificação (GR) e os seus efeitos sobre as propriedades de PEMs, devem ser mais estudados. No trabalho, poli(fluorenilo éter sulfona cetona)s sulfonadas ramificadas com diferentes valores de GR foram sintetizadas por meio de reações de policondensação direta de bisfenol fluoreno (A2), 4,4'-difluorobenzofenona sulfonada, 1,3,5-tris (4-(4-fluorofenilsulfonil)fenil) benzeno (B3-3) e 4,4'-difluorodifenil sulfona. O maior GR com 10% de agente de ramificação foi obtido utilizando o monômero B3-3. Com o aumento do valor de GR, a estabilidade oxidativa e a condutividade protônica das membranas aumentaram notavelmente, mas a razão de inchamento e resistência à tração diminuíram. A membrana com o mais alto valor de GR (10%) exibe uma elevada condutividade protônica ( $0,42 \text{ S.cm}^{-1}$ ) e a estabilidade oxidativa (327 min.), bem como inchamento relativamente baixo (16,2%) a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os polímeros resultantes poderiam ser conformados como membranas transparentes, flexíveis e resistentes.

Polímeros aromáticos são considerados uma rota promissora para se obter PEMs de alto desempenho devido à sua disponibilidade, processabilidade, grande variedade de composições químicas e potencial estabilidade nas condições ambientais das células a combustível. Especificamente, os polímeros do tipo poli(arileno éter) como as poli(arileno éter sulfona)s (PAESs), poli(éter éter cetona)s (PEEKs), poli(sulfona)s, dentre outros, estão

---

atualmente em estudo. As PAES são polímeros aromáticos comercializados a mais de três décadas. Elas exibem uma combinação interessante de boas propriedades químicas e físicas, incluindo alta estabilidade a hidrólise, alta estabilidade térmica e boa transparência quando em estado amorfo (LUFRAÑO *et al.*, 2013).

Segundo Lawrence, Uamashita e Yamagichi (2015), o desenvolvimento de membranas poliméricas à base de ácido perfluoro-sulfônico (PFSA-PEMs) foi seguido do desenvolvimento de PEMs à base de hidrocarbonetos aromáticos (HC-PEMs), que permitiram um “design” adaptado para a otimização das suas estruturas moleculares. Embora os novos PFSA-PEMs e HC-PEMs terem mostrado condutividade protônica e estabilidade térmica promissoras, a degradação química destes materiais num ambiente oxidante continua a ser uma barreira significativa para a sua utilização em PEMFC. Os autores utilizaram ensaios de degradação acelerados e análise da estrutura eletrônica para verificar a estabilidade química de copolímeros poli(arileno éter sulfona) sulfonadas (SPAES), um copolímero (HC-PEM) altamente estável termicamente. Segundo os autores, um design racional de HC-PEMs para suprimir a cisão da cadeias pode possibilitar o desenvolvimento de PEMs robustas para células a combustível e outras aplicações.

Os primeiros registros do estudo e emprego das SPAES em células a combustível ocorreram em 2002. Wang e colaboradores (2002) prepararam uma nova poli(arileno éter sulfona) totalmente aromática à base de bifenol e com até dois grupos ácido sulfônico pendentes por unidade de repetição. A síntese foi realizada pela policondensação por substituição aromática nucleofílica mediada pelo carbonato de potássio do 3,3'-dissulfonato -4,4'-diclorodifenilsulfona de sódio (SDCDPS), 4,4'-diclorodifenilsulfona (DCDPS) e 4,4'-bifenol em N-metil-2-pirrolidinona a 190 °C. Os monômeros empregados na síntese, bem como um esquema de toda a síntese realizada pode ser visualizado na Figura 10.

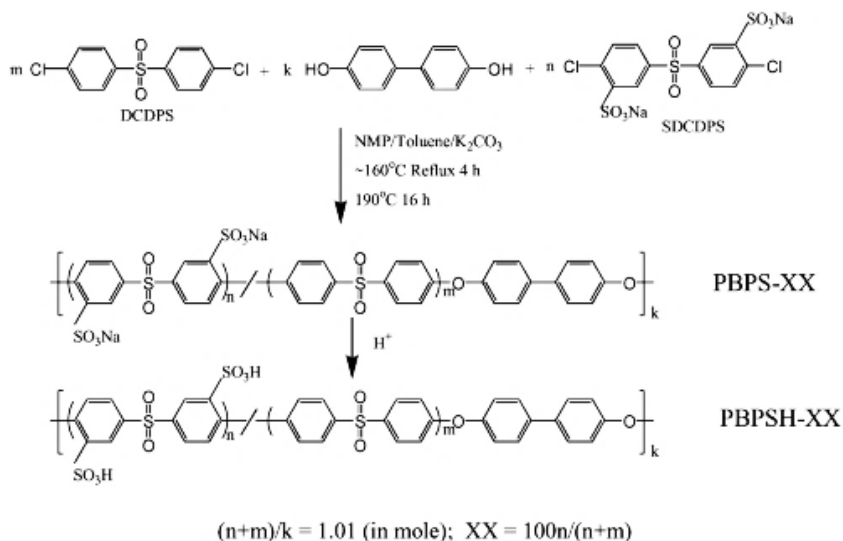


Figura 10: Síntese das Poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas aleatórias (WANG *et al.*, 2002).

Um método para a polimerização de um sistema polimérico similar foi protegido por Lee e colaboradores (2013), por meio de uma patente que descreve um processo de produção de SPAES que dispensa a execução da etapa de desidratação, normalmente requerida na síntese destes polímeros. Seguindo esta metodologia os autores da patente demonstraram que os polímeros assim obtidos possuem propriedades e desempenho similares aqueles obtidos pelos métodos convencionais, nos quais a etapa de desidratação é realizada.

Membranas rígidas contendo SDCDPS / DCDPS em uma relação molar de até 60:40 foram preparadas com sucesso por “casting” usando N,N'-dimetilacetamida. Um aumento de grupos sulfonato no copolímero resultou no aumento das temperaturas de transição vítrea, hidroflicidade e viscosidade intrínseca. O homopolímero obtido com 100% de SDCDPS apresentou-se solúvel em água. As membranas na forma ácida foram obtidas tratando aquelas na forma de sal de sódio com uma solução diluída de ácido sulfúrico. A análise termogravimétrica mostrou que os materiais na forma salina possuíam maior estabilidade térmica em relação à forma ácida. As imagens das fases das membranas na forma ácida via microscopia de força atômica (AFM) mostraram os domínios hidrofílicos, com tamanhos aumentando entre 10 e 25 nm como uma função do grau de sulfonação. Uma inversão de fase pôde ser observada para o copolímero SCSDPS 60%, devido ao rápido aumento na absorção de água, conforme mostrado na Figura 11.

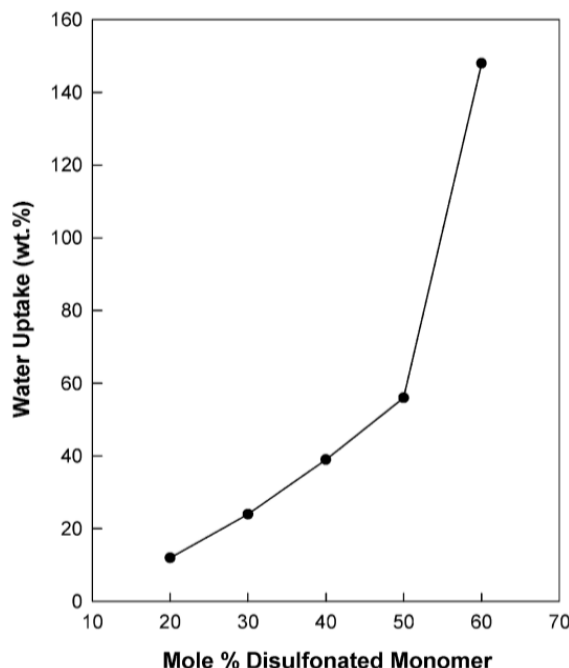


Figura 11: Influencia do grau de sulfonação na absorção de água das SPAES (WANG *et al.*, 2002).

Envelhecimento no curto prazo (30 min.) indicou que as membranas na forma ácida desejada são estáveis até 220 °C em ar. Valores de condutividade a 30 °C de 0,11 S.cm<sup>-1</sup> (SDCDPS/DCDPS = 0,4) e 0,17 S.cm<sup>-1</sup> (SDCDPS/DCDPS = 0,6) foram observados, comparáveis ou superiores ao controle com Nafion 1135 (0,12 S.cm<sup>-1</sup>). A condutividade é muito influenciada pela capacidade de troca iônica, temperatura e atividade de água. Assim, os autores concluíram que as SPAES, polímeros que contêm grupamentos condutores de íons ligados ao sítios desativados da cadeia polimérica, são materiais promissores a serem estudados como PEMs para PEMFCs.

Kang e colaboradores (2015) sintetizaram PEMs a partir de poli(arileno éter cetona) compostas de blocos hidrofóbicos e hidrofílicos. Ácido 4,4'-bis(4-hidroxifenil)valérico e 4,4'-difluorobenzofenona foram utilizados para a síntese de oligômeros hidrofílicos, ao passo que o bisfenol-A e 4,4'-difluorobenzofenona foram usados para a síntese dos oligômeros hidrofóbicos. A condução protônica é propiciada por sulfonação dos grupos carboxílicos pendent nos blocos hidrofílicos. O desenvolvimento de fases hidrofóbica-hidrofílica separadas foi confirmada por espectroscopia de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e microscopia de força atômica (AFM). As estabilidades térmicas, mecânicas e químicas são determinadas pelo segmento hidrofóbico e a condutividade protônica e absorção de água pelo segmento hidrofílico. A condutividade protônica da membrana preparada foi

---

comparável à da Nafion 115, quando os massas molares do bloco hidrofóbico e hidrofílico são  $3000 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $18.000 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente.

Segundo Wei, Chen e Li (2015), as estruturas química e morfológica do eletrólito polimérico determina diretamente suas propriedades, quando aplicado como membrana trocadora de prótons. Segundo os autores, diferentes estruturas químicas de poli(arileno éter sulfona) sulfonadas podem resultar em diferentes estruturas morfológicas e, conseqüentemente, diferentes propriedades. Três poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas com estrutura semelhante, mas grupos laterais variados, com o grupo fluorofenil (SEF), grupo ciano (SEB) e sem nenhum grupo lateral (SES), foram estudados como PEMs. As condutividades protônicas das membranas não variaram significativamente ( $0,158$  a  $0,197 \text{ S.cm}^{-1}$ ), enquanto o desempenho de uma célula a combustível unitária exibiu grande variação, sendo que a densidade de potência máxima do SEF e SEB alcançaram  $115,5 \text{ mW.cm}^{-2}$  e  $94,7 \text{ mW.cm}^{-2}$  em comparação com  $72,5 \text{ mW.cm}^{-2}$  para a membrana SES. A partir das imagens das microestruturas, o menor tamanho de domínios hidrofóbicos separados e a distribuição mais uniforme dos domínios hidrofílicos foi observada nas SEF e SEB em comparação com a membrana SES. Os resultados indicaram que a introdução de um grupo lateral adequado, tal como fluorofenilo, para poli(arileno éter sulfona) sulfonadas pode contribuir para o melhor desempenho global das PEMFCs.

Jung e colaboradores (2014) relataram a síntese de copolímeros multibloco aromáticos (sPAS-A/Bs) baseados em blocos hidrofílicos de poli(arileno sulfona) sulfonadas combinados com blocos hidrofóbicos de oligômeros poli(arileno éter sulfona). A síntese envolveu reações de acoplamento entre os oligômeros sulfonados e não sulfonados para produzir copolímeros precursores à base de poli(arileno tioéter sulfona)s sulfonados (sPTS-A/Bs), seguido pela sua oxidação ao correspondente sPAS-A/Bs. Assim, os blocos de poli(arileno sulfona) sulfonada foram escolhidos como a parte hidrófila, devido à sua rigidez, à acidez forte e à resistência contra a dessulfonação. As membranas sPAS-A/B apresentaram domínios hidrofílicos nanométricos bem conectados, maiores estabilidades térmica e oxidativa e diminuição da absorção de água em comparação com as membranas sPTS-A/B correspondentes. A  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e 50% de UR, membranas sPAS-A/B exibiram uma elevada condutividade protônica de  $0,028 \text{ S.cm}^{-1}$ , comparável à Nafion 212 e superiores às apresentadas pelas correspondentes sPTS-A/B. Além disso, as membranas sPAS-A/B tiveram um desempenho de célula de

---

826 mA.cm<sup>-2</sup> em baixa umidade (0,6 V, 70 °C, 50% UR) e elevada durabilidade ao longo de 1200 h de teste em circuito aberto (80 °C , 10% de UR).

Uma nova série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonados (SPAESs) contendo grupos pendentes de fluorofenilo foi estudada por Li e colaboradores (2014). As SPAESs são sintetizadas a partir de 4,4'-diclorodifenilsulfona (DCDPS), 3,3'-dissulfonato-4,4'-diclorodifenilsulfona (SCDPS), e (4-fluorofenil) hidroquinona por policondensação via substituição aromática nucleofílica. Um máximo de condutividade protônica de 0,35 S.cm<sup>-1</sup> a 90 °C foi alcançada pela membrana com 50% SDCDPS. Essas membranas SPAES exibiram elevada estabilidade dimensional e durabilidade oxidativa devido à introdução de grupos pendentes fluorofenil na espinha dorsal do polímero. Os desempenhos de células a combustível com SPAES atingiu uma densidade de potência inicial de 120,6 mW.cm<sup>-2</sup> a 30 °C, aumentando para 224,3 mW.cm<sup>-2</sup> a 80 °C, utilizando H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> como gases reagentes.

Choi e colaboradores (2014) publicaram um estudo acerca de poli(arileno éter sulfona)s contendo grupos hidróxido de tetra(quaternário de amônio) na unidade de repetição da cadeia principal do polímero, para aplicação em células a combustível do tipo alcalina. Neste estudo, um novo monômero foi sintetizado contendo quatro grupos amina modificados para grupos funcionais amônio. Usando este monômero, uma nova poli(arileno éter sulfona) condutora de hidroxilas foi sintetizada por meio de uma técnica de síntese direta que controla a quantidade exata de grupos hidróxido de quaternário de amônio na estrutura do polímero. A rota de síntese da PAES com hidróxido de tetra(quaternário de amônio), bem como os monômeros empregados, são mostrados na Figura 12. A dependência da condutividade com a temperatura em condições de saturação de água mostraram que a condutividade de íons hidroxila destas membranas aumentou com a temperatura. A condutividade da membrana com 20% molar de monômero funcionalizado (QPES-OH-20) aumentou de 45,1 mS.cm<sup>-1</sup> a 30 °C para 111,0 mS.cm<sup>-1</sup> a 90 °C.

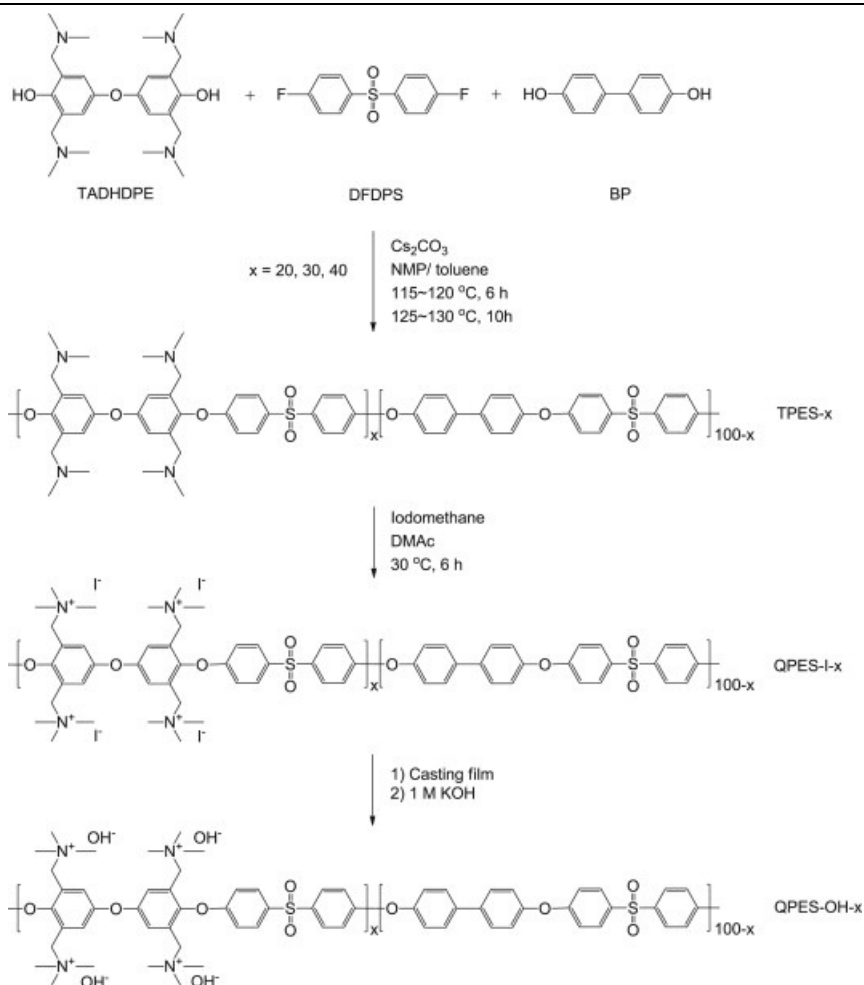


Figura 12: Rota de síntese da PAES com hidróxido de tetra(quaternário de amônio) (CHOI *et al.*, 2014).

Kim e colaboradores (2015) utilizaram um polímero SPAES de estrutura bastante parecida às estudadas neste trabalho, com o objetivo de obter uma boa compatibilidade interfacial entre a membrana e o eletrodo. Um novo método de ativação para a montagem do conjunto membrana-eletrodo (MEA) com um ligante hidrocarbônico foi desenvolvido utilizando um ciclo de tensão em vez da aplicação de uma tensão constante, que é um método de ativação padrão de MEA com um ligante de Nafion. Para investigar o efeito do ligante, foram utilizadas duas amostras SPAES com diferentes massas molares para a caracterização, sendo a composição do ligante também foi otimizada, conforme mostrado na Figura 13.

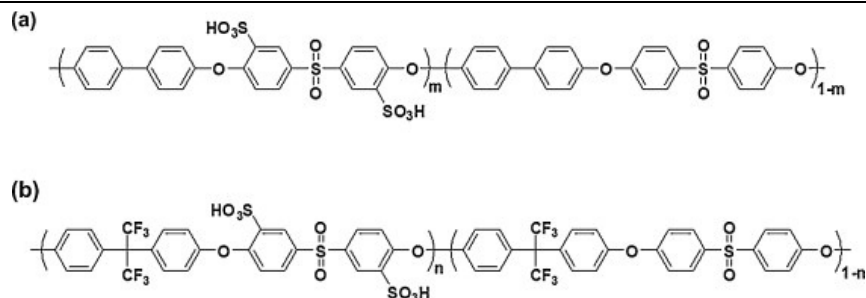


Figura 13: Estrutura química da membrana (a) poli(arileno éter sulfona) sulfonada (BP-50) e do ligante (b) poli(arileno éter sulfona) 6F-sulfonada (6F-50) (KIM *et al.*, 2015).

As montagens dos conjuntos eletrodo membrana foram preparadas utilizando uma membrana de hidrocarboneto (BP-50) e comercial 40% de Pt/C tanto para o anodo quanto para o catodo, com ligantes diferentes para os eletrodos, Nafion e 6F-50. Uma comparação do desempenho da célula a combustível em função dos tipos de ligante é apresentada na Figura 14. Apesar da célula com o ligante de Nafion ter apresentado um desempenho mais elevado ( $0,99 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0,6 \text{ V}$ ) do que o ligante SPAES, é importante notar que esta diferença não é significativa.

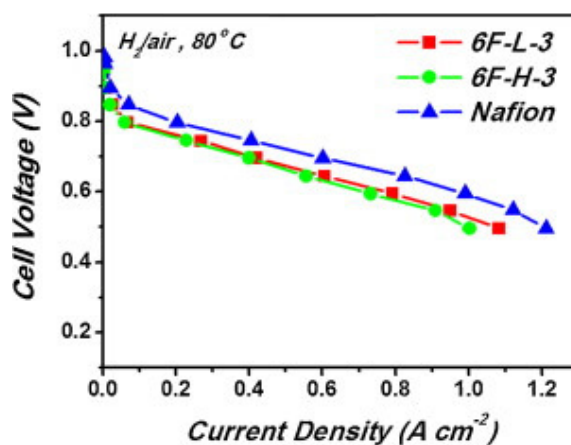


Figura 14: Efeito do tipo de ligante no catodo sobre a o desempenho da célula a combustível (KIM *et al.*, 2015).

No trabalho de Kim, Lee e Nam (2014), PEMs para as células DMFC foram preparadas misturando poli(arileno éter sulfona) sulfonadas com poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) e poli(éter sulfona) (PES) para diminuir a permeabilidade ao metanol, mas mantendo uma alta condutividade protônica. O conteúdo do segundo polímero nas membranas, PVdF-HFP e PES, foi controlado entre 10% e 40% em peso com base no SPAES. Foi verificado que a rugosidade da superfície das membranas aumentou com a introdução do polímero hidrofóbico. As propriedades mecânicas das membranas SPAES / PES foram melhoradas devido à interação entre os grupos de ácido sulfônico na SPAES e na

PES. No entanto, a resistência à tração das membranas SPAES / PVdF foi diminuída devido à fraca compatibilidade entre estes polímeros. A permeabilidade ao metanol nas membranas misturadas diminuiu com o aumento do teor de PES e de PVDF. As membranas SPAES / PES exibiram boa condutividade protônica e menor permeabilidade metanol do que a membrana SPAES. A membrana SPAES / PVdF 15 apresentou a seletividade mais elevada devido à ausência de permeação do metanol e um pequeno decréscimo da condutividade protônica, conforme pode ser visto nas Figuras 15 e 16.

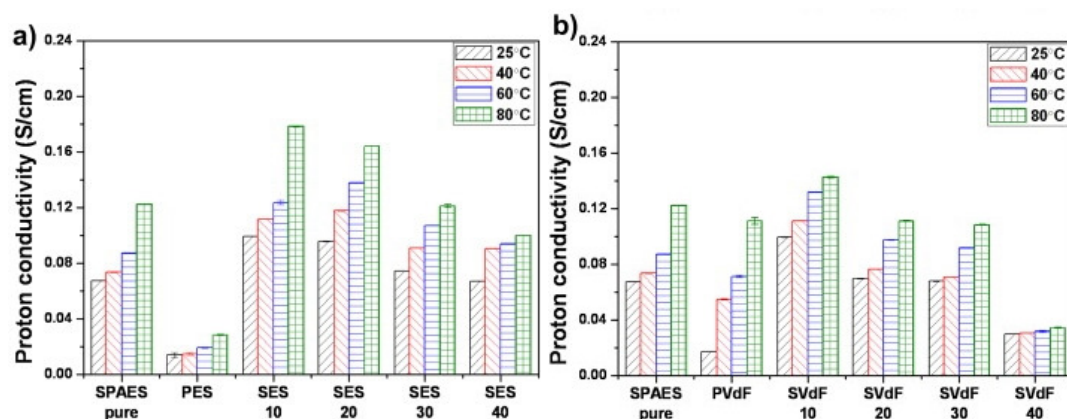


Figura 15: Condutividade protônica das membranas (a) SPAES/PES e (b) SPAES/PVdF (KIM; LEE; NAM, 2014).

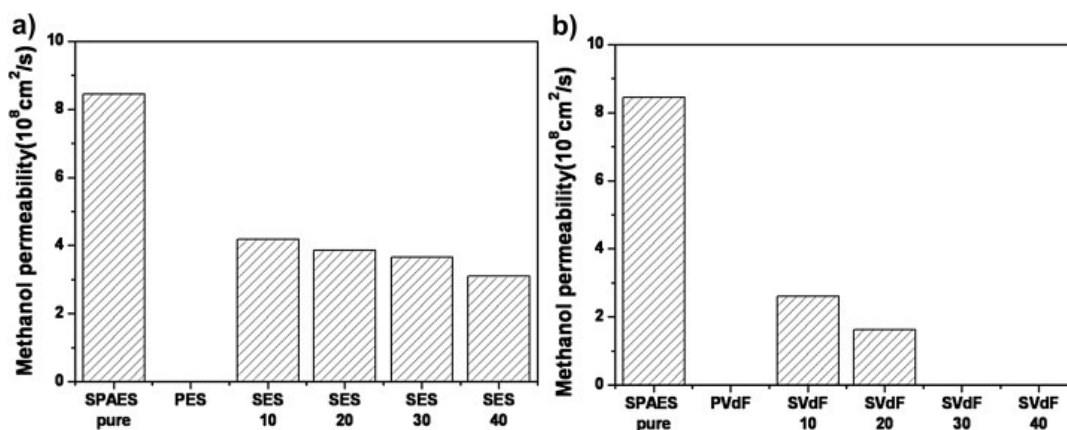


Figura 16: Permeabilidade ao metanol das membranas (a) SPAES/PES e (b) SPAES/PVdF (KIM; LEE; NAM, 2014).

Lee e colaboradores (2015) estudaram membranas de compósito à base de cério para aplicações em células a combustível com o objetivo de aumentar a estabilidade oxidativa. Diferentes quantidades de íons de cério foram impregnadas em membranas poli(arileno éter sulfona) sulfonada (SPAES) e as suas propriedades físico-químicas foram investigadas de

acordo com o teor de cério. Análises por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo e plasma indutivamente acoplado confirmaram a presença de íons de cério nas membranas compósitas e a análise por ressonância magnética nuclear indicou a coordenação bem sucedida dos grupos de ácido sulfônico com os íons metálicos. Quantidades crescentes de íons cério resultaram em decréscimo na absorção de água e na condutividade protônica, conforme pode ser visto na Figura 17, mas a estabilidade oxidativa foi melhorada, sendo esta comprovada por meio da exposição das membranas ao peróxido de hidrogênio, simulando as condições de funcionamento da célula.

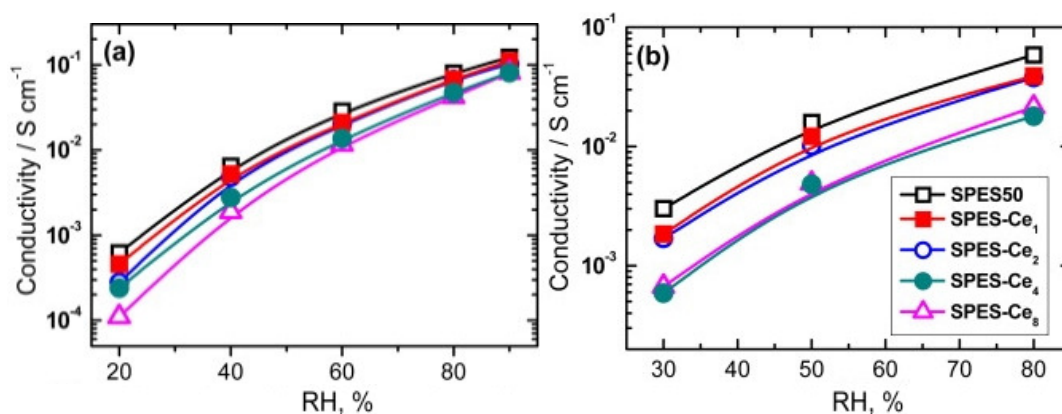


Figura 17: Dependência da umidade sobre a condutividade protônica para SPAES50 e membranas compósitas a (a) 80 °C e (b) 100 °C (LEE *et al.*, 2015).

Ko e colaboradores (2015) relataram a síntese de membranas compósitas baseadas em poli(arileno éter sulfona) sulfonadas (SPAES) preparadas com partículas de poli(ácido 4-estirenosulfônico) ou poli(4-vinilpiridina) revestidas com sílica em camadas, denominadas S-Si e Si-P, respectivamente, para investigar o efeito de agentes de enchimento de sílica ácida e básica sobre as propriedades da membrana. As partículas de sílica foram obtidas por hidrólise de viniltrimetoxissilano seguido por polimerização radicalar de monômeros vinílicos (4-vinilpiridina e sal de sódio do ácido 4-estireno) sobre a partícula de sílica com grupos vinila. A incorporação de S-Si e Si-P em SPAES aumentou a estabilidade dimensional, resistência mecânica e a condutividade protônica das membranas. Em particular, a P-Si mostrou-se mais eficaz para melhorar estas propriedades devido à existência de canais hidrofílicos adicionais, possuindo estruturas sulfonato / piridínio formados em torno das partículas de sílica, por meio da interação ácido-base entre os grupos de piridina e os grupos de ácido sulfônico das SPAES.

---

A pesquisa em bancos de dados de patentes mundiais representa uma fonte rica de informações sobre o desenvolvimento de sistemas funcionais completamente novos ou baseados na evolução das técnicas de construção e operação dos sistemas atuais. Desta forma, em pesquisa ao banco de dados da plataforma “Orbit.com” (QUESTEL, 2016) empregando-se os termos “H01M 8/1027” referente a “células a combustível com eletrólito sólido contendo carbono, oxigênio e outros átomos, tais como, poli(éter sulfona) sulfonadas” (“Fuel cells with solid electrolytes having carbon, oxygen and other atoms, e.g. sulfonated polyethersulfones”) são encontrados 827 pedidos de patentes. Dentre estes 827 pedidos depositados, a Samsung SDI e a sua ramificação Samsung Electronics se destacam com 103 pedidos de patente depositados. No segmento automobilístico, Honda Motor (35), Toyota Motor (22), General Motors (21) e Daimler (11) também aparecem entre as empresas com maior número de pedidos depositados, ilustrando novamente o interesse do setor no desenvolvimento das PEMFC. Outras empresas das áreas de tecnologia e de energia, tais como a Sumitomo Chemical (69), Basf e Basf Fuel Cell (56), PEMEAS (35), Celanese Ventures (31), JSR (29), Universitaet Stuttgart (20), CEA (“Commissariat A L’Energie Atomique et aux Energies Alternatives”) (18), CNRS (“Centre National Recherche Scientifique”) (17), Fujifilm (16), LG Chem (12), Hitachi (11), dentre outras, aparecem entre as empresas mais recorrentemente ligadas aos pedidos de patente. Além da presença de grandes empresas e conglomerados tecnológicos como a Basf, Sumitomo e LG, chama a atenção a grande concentração de pedidos nos países e regiões economicamente mais ativos, sobretudo nos Estados Unidos (686), Japão (502), Europa (361) e China (304), sendo apenas 20 depositados em território brasileiro.

Comparativamente, o número de pedidos de patentes para desenvolvimentos relacionados à membranas contendo “carbono, oxigênio e outros átomos”, normalmente associado a sistemas poliméricos aromáticos, incluindo as SPAES, é pequeno em relação ao total de pedidos existentes para células a combustível com eletrólitos sólidos. Em parte, isso decorre do fato de que o processo de redação de um pedido de patente geralmente está relacionado a um sistema ou processo de fabricação já robusto, repetível e de desempenho otimizado para a aplicação. Os estudos relacionados aos sistemas poliméricos aromáticos ainda não alcançaram este nível de maturação, seja no desenvolvimento da PEM ou na sua aplicação em células operacionais, resultado do relativo pouco tempo de dedicação a esta linha de pesquisa, apesar dos bons e promissores resultados já alcançados.

---

### 3.2.4 Membranas PEM baseadas em sistemas reticulados

Basicamente, um polímero reticulado é caracterizado pela presença de ligações cruzadas em um arranjo tridimensional. A reticulação ocorre durante a “cura”, interligando covalentemente segmentos de cadeias poliméricas vizinhas e criando uma estrutura tridimensional caracterizada pela elasticidade. A elasticidade é derivada da capacidade das longas cadeias reorganizarem-se distribuindo o esforço aplicado. As ligações cruzadas covalentes garantem que o elastômero retornará à sua configuração original quando o estresse é removido. A rede reticulada formada é resistente ao calor, insolúvel e não escoa ou funde. A formação de ligações cruzadas por irradiação e tratamento térmico provoca alterações na morfologia, nas interações de ligações de hidrogênio e na distribuição de domínios polares de água em agregados que alteram os canais de interligação da membrana hidratada (FURTADO FILHO; GOMES, 2012).

A motivação para o estudo de sistemas poliméricos reticulados é a possibilidade de que propriedades chave para uma PEM possam ser melhoradas. Algumas dessas propriedades podem estar diretamente relacionadas a estrutura tridimensional característica do polímero, como a absorção de água, o inchamento da membrana, a susceptibilidade à degradação química e as suas propriedades mecânicas, como fadiga e resistências à tração e à compressão. O objetivo dessas pesquisas é o desenvolvimento de um material que mantenha uma boa condutividade protônica com uma menor necessidade de umidificação, desejavelmente melhorando a sua resistência química e mecânica.

Uma clara demonstração do crescente interesse acadêmico pelas membranas PEM reticuladas para aplicação em células a combustível com eletrólito polimérico pode ser dada por pesquisa efetuada na página do “ScienceDirect”, banco de dados de artigos científicos organizado pela Elsevier. Em pesquisa à página empregando-se os termos “cross\*link\*\* fuel cell pem”, 1515 resultados foram retornados a partir do ano de 1996, conforme ilustrado na Figura 18. Percebe-se um crescimento consistente no número de publicações científicas relacionadas às membranas PEM reticuladas a partir do ano de 2003, com um crescimento médio anual da ordem de 15%.

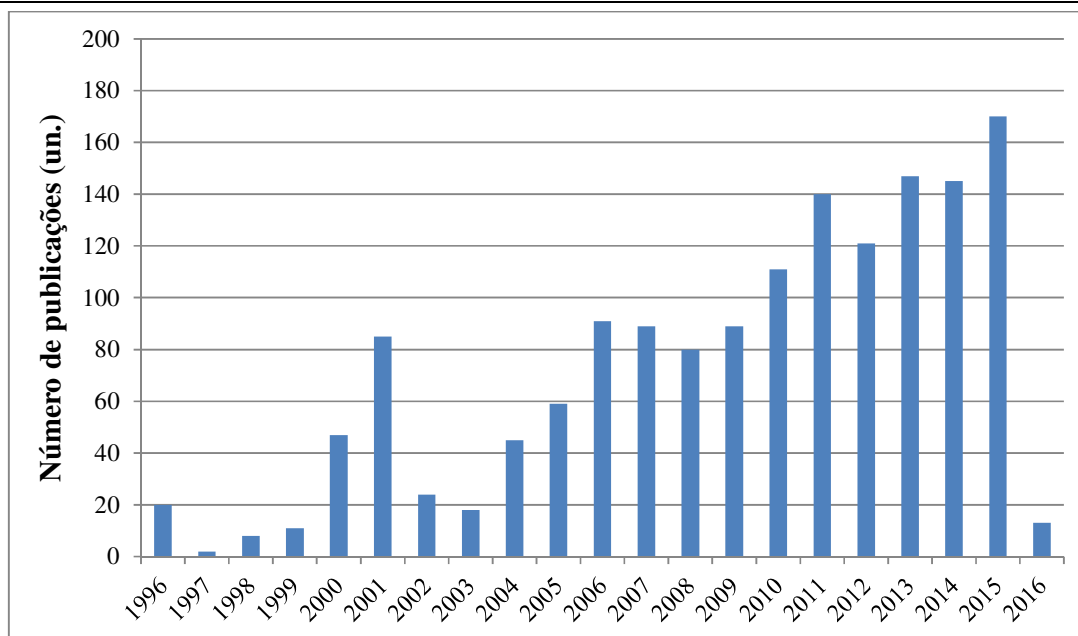


Figura 18: Número de publicações científicas na base de dados da Elsevier sobre membranas PEM reticuladas para aplicação em células a combustível (ELSEVIER, 2015).

Os resultados da literatura recente mostram que a reticulação do polímero pode ser um caminho promissor. Foi mostrado que a estrutura tridimensional que caracteriza os polímeros reticulados tem um papel fundamental, uma vez que a absorção de água pela membrana é limitada fisicamente pela capacidade de acomodação das moléculas de água entre as moléculas do polímero. A absorção de água tende a ser tão maior quanto mais hidrofílico for o polímero, ou seja, apresentar grupamentos funcionais polares e característica iônica dada pela presença de grupos ácidos. Porém, a quantidade de água que o polímero será capaz de acomodar entre as suas moléculas reticuladas será limitada pela capacidade de rearranjo da sua estrutura.

Quando em 2007, Zhong e colaboradores (2007) estudaram poli(éter éter cetona)s sulfonadas reticuladas com luz UV, variando o tempo de irradiação entre 0 minutos e 20 minutos, bons resultados, principalmente para a absorção de água, foram obtidos. A medida a 80 °C apresentou absorção de água variando entre 69,2% e 9,2%. Enquanto a condutividade protônica alcançou valores da ordem de  $0,072\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 85 °C.

Dai e colaboradores (2008) estudaram um sistema diferente, baseado em redes poliméricas interpenetrantes, reticuladas por meio de irradiação com luz ultravioleta (UV), de uma mistura

---

de resina bifuncional uretano-acrilato com um triálisocianato trifuncional como membrana, grafiteada com o estireno sulfonado. Em seus estudos, com níveis de absorção de água variando entre 36% e 14,7%, foram observadas condutividades protônicas abaixo de  $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Zhong e colaboradores (2009) estudaram as propriedades de uma membrana poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) reticulada como PEM. As membranas SPEEK contendo benzofenona e trietilamina foram tratadas com luz UV para promover a reticulação. Quando o tempo de irradiação aumentou de 0 para 10 minutos, a absorção de água diminuiu de 29,1% para 26,1%, o módulo de elasticidade e resistência à tração foram melhorados de 0,80 GPa para 1,44 GPa e 40,3 MPa para 63,4 MPa respectivamente. Além disso, o coeficiente de difusão do metanol reduziu de  $1,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  a  $7,42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , com pouca perda de condutividade protônica.

O grupo de pesquisadores coordenado por Zhang (2010), na China, relatou a modificação da estrutura de uma poli(arileno éter sulfona) com a adição de um monômero bisfenólico contendo um grupo quaternário de amônio em sua estrutura. Esse monômero é o responsável pela reticulação eletrostática do polímero em detrimento da quantidade de grupos sulfônicos presente. A membrana produzida por “casting” apresentou baixa absorção de umidade e boa estabilidade dimensional em água. Em comparação à poli(arileno éter sulfona) sulfonada homóloga, sem o monômero em estudo, o sistema apresentou absorção de água menor, 58,9% contra 85,4%, respectivamente, com maior condutividade protônica a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,082 \text{ S.cm}^{-1}$ , contra  $0,069 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Outro sistema reticulado baseado em blendas foi apresentado por Bi e colaboradores (2010), que sintetizou blendas de poli(imida) sulfonada (SPI) e poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulada (cSPAES), mostrando que, em comparação com as membranas cSPAES correspondentes, a estabilidade das blendas em água e soluções de metanol foi significativamente melhorada pela introdução do SPI. As blendas apresentaram boas propriedades térmicas e mecânicas. A absorção de água a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  dos sistemas analisados variou entre 80% e 223%, a condutividade protônica a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  foi inferior à apresentada pelas cSPAES correspondentes, ficando entre  $0,026 \text{ S.cm}^{-1}$  e  $0,047 \text{ S.cm}^{-1}$ .

---

Um novo método para a introdução de ligações covalentes intermoleculares foi estudado e relatado por Di Vona e colaboradores (2010). Nesse método, poli(sulfona)s sulfonadas são termicamente tratadas na forma de membranas, produzindo pontes sulfônicas entre os grupos sulfônicos e posições ativas dos anéis aromáticos das cadeias adjacentes. Segundo o estudo, esse método é bastante simples e econômico, sendo adequado à preparação de PEMs em escala industrial. Foram estudadas diferentes condições de reticulação para a poli(fenil sulfona) sulfonada (SPPSU) e para a poli(éter sulfona) sulfonada (SPES). As membranas reticuladas baseadas na SPES apresentaram instabilidade hidrolítica, ao passo que as membranas baseadas na SPPSU apresentaram boas estabilidades térmica, mecânica e hidrolítica, com absorção de umidade de 90% e 70% a 120 °C e 145 °C, respectivamente. As demais propriedades relacionadas à aplicação dos materiais em células a combustível, como a condutividade protônica e capacidade de troca iônica, não foram relatadas nesse trabalho.

Posteriormente em 2013, Kim e colaboradores (2013), dentre eles Di Vona, publicou um estudo complementando os dados acima descritos. Neste novo estudo, dois polímeros SPES e SPPSU de elevada IEC foram misturados para obter uma membrana de elevada estabilidade química e térmica. A blenda, após tratamento a 180 °C, apresentou-se mais estável em água e outros solventes do que os polímeros originais devido à reticulação formada entre os polímeros. Uma condutividade máxima de 0,12 S.cm<sup>-1</sup> foi alcançada à temperatura de 140 °C e umidade relativa de 90%.

Park e colaboradores (2011) sintetizaram uma série de copolímeros de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas contendo grupos carboxílicos a partir dos monômeros fenolftaleína, 3,3'-dissulfonado-4,4'-diclorofenil sulfona, 4,4'-diclorofenil sulfona e 4,4'-bisfenol-A, para aplicação em células do tipo PEMFC de alta temperatura. As membranas obtidas por "casting" foram reticuladas a partir da reação entre a hidroquinona e os grupos carboxílicos pendentes da fenolftaleína. As membranas reticuladas obtidas, com espessura de 50 µm, apresentaram redução da condutividade protônica com o aumento do grau de reticulação, resultado da variação do teor de fenolftaleína (0-15 %molar). Assim, nos ensaios de desempenho em operação a 80 °C, as membranas não reticuladas apresentaram resultados melhores do que as reticuladas, porém, esta tendência foi invertida quando em operação a 120 °C. As membranas reticuladas contendo 10% molar de fenolftaleína apresentaram o melhor desempenho, 600 mA.cm<sup>-2</sup> a 0,6V e 30% umidade relativa a 120 °C, possivelmente devido à manutenção da umidade na membrana, resultado da reticulação.

---

Beydaghi e colaboradores (2011) desenvolveram uma membrana híbrida orgânica/inorgânica preparada a partir de um poli(vinil álcool) (PVA) e quantidades variadas de sílica nanoporosa contendo grupos ácido fenilssulfônico. As membranas híbridas foram preparadas por condensação da sílica, como modificador inorgânico hidrofílico, e glutaraldeído, como agente de reticulação, em uma matriz de PVA. As membranas compósitas SBA-ph-SO<sub>3</sub>H/PVA apresentaram maior retenção de água e estabilidade térmica do que a Nafion 117, características atribuídas tanto aos grupos ácidos quanto a nanoporosidade da sílica.

Kalamaras e colaboradores (2012) sintetizaram uma série de novos poli(éteres) aromáticos contendo grupos piridina na cadeia principal e insaturações reticuláveis nas cadeias laterais. Os materiais obtidos exibiram boa capacidade de formação de filme, elevada estabilidade oxidativa, integridade mecânica, temperatura de transição vítrea acima de 330 °C e estabilidade térmica acima dos 400 °C. Apesar disso, a capacidade de dopagem com ácido fosfórico reduziu em comparação com os polímeros homólogos não reticulados, possivelmente devido à restrição física imposta pela reticulação. Mesmo assim, condutividades da ordem de 0,05 S.cm<sup>-1</sup> foram alcançadas.

Kim e Kim (2012) relataram os seus estudos com uma poli(arileno éter cetona) (PAEK) contendo grupos ácido sulfônico pendentos. Neste estudo, a condutividade protônica obtida foi comparável a Nafion 117 e não decaiu consideravelmente com a reticulação devido à presença dos grupamentos ácido sulfônico preservados. Verificou-se que a permeabilidade ao metanol foi baixa e ainda assim reduziu com a reticulação, conforme o esperado. A reticulação reduziu ainda a absorção de água, melhorando a estabilidade dimensional da membrana. A resistência a oxidação e hidratação foram também melhoradas com a reticulação.

Gil e colaboradores (2012) sintetizaram uma poli(éter sulfona) sulfonada (sPES) com terminações termicamente reticuláveis, conforme mostrado na Figura 19, para uso em células do tipo DMFC. O grau de sulfonação dos polímeros sPES foi controlado por meio do ajuste da proporção de monômero sulfonado empregado na síntese, enquanto os pontos de reticulação foram inseridos por subsequente modificação dos grupos terminadores. A reticulação foi realizada pelo aquecimento a até 220 °C das membranas secas em placa de Petri. Foi verificado que as sPES terminadas em grupamento alila apresentaram maiores condutividades protônicas e menores permeabilidade ao metanol do que as membranas

terminadas em propila, o que foi associado a menor atividade de reticulação dos grupos alila em relação aos grupos propila.

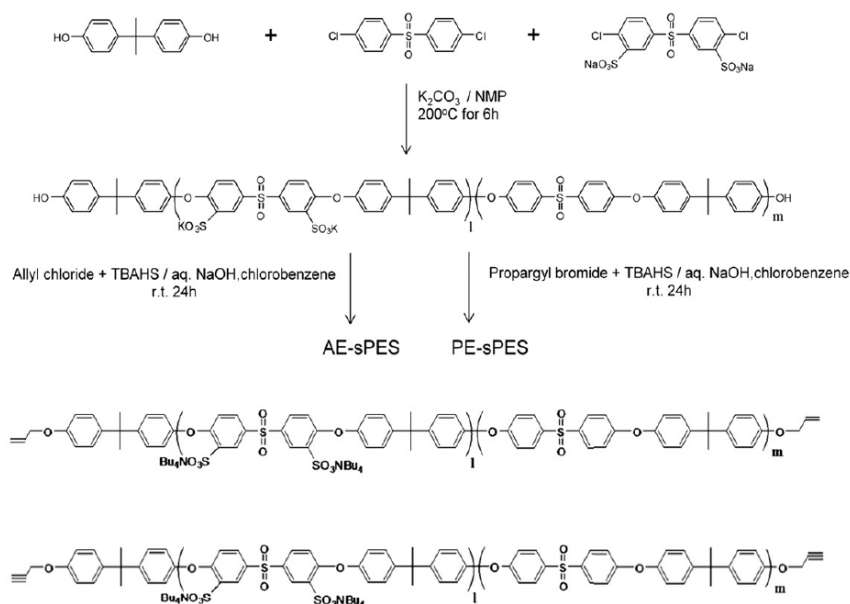


Figura 19: Estrutura molecular dos monômeros e polímeros terminados em grupamentos hidroxila, alila e propila (GIL *et al.*, 2012).

Lee e colaboradores (2013) relataram a síntese de uma série de membranas semi-IPNs baseadas em poli(imidas) siloxanos e epóxi sulfonadas (SPISXeEP). As membranas exibiram as propriedades mecânicas e resistência térmica desejadas, com condutividade protônica superior a da Nafion 117 a  $80^\circ\text{C}$ , entre  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . A estabilidade dimensional e permeabilidade ao metanol diminuiriam com o aumento do teor de grupos epóxi no polímero. O aumento da reticulação apresentou um efeito maior do que o aumento no número de sítios de troca iônica.

Song e colaboradores (2013) estudaram também membranas SPEEK reticuladas por meio de feixe de elétrons (“electron beams”). Nesse estudo, o efeito sobre a reticulação foi avaliado variando-se a dose de irradiação. Após tratamento das membranas PEEK com ácido sulfúrico concentrado, foi verificado que os grupos ácidos sulfônicos foram introduzidos exclusivamente nos segmentos hidroquinonas. O estudo da fração de gel dos polímeros irradiados mostrou que a irradiação afetou diretamente o grau de reticulação. Análises posteriores mostraram que as membranas reticuladas desenvolveram regiões de agregados

---

iônicos. A absorção de água a temperatura ambiente foi inferior a 30% e a condutividade protônica da ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>.

Pan e colaboradores (2015), relataram a síntese de poli(imidas) sulfonadas contendo benzimidazol (SPIBI) com variados graus de sulfonação (DS). Os materiais foram sintetizadas por dianidrido de 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA), 5-amino-2-(4-aminofenil) benzimidazol (APABI) e ácido 4,4'-diaminodifenil-éter-2,2'-dissulfônico (ODADS). As membranas SPIBI reticuladas foram preparadas tendo o 3,3',5,5'-tetrametil-difenil éter diglicidílico (TMBP) como agente de reticulação durante o processo de tratamento térmico. As membranas obtidas exibiram boas densidades de reticulação. Em comparação com as membranas SPIBI puras, as propriedades mecânicas, a estabilidade à oxidação e à hidrólise das membranas reticuladas são significativamente melhores. A resistência à ruptura das membranas reticuladas variou entre 53,6 Mpa e 108,4 Mpa e a estabilidade anti-oxidativa (testada por reagente de Fenton, 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 ppm de Fe<sup>2+</sup> a 80 °C) da membrana SPIBI-80-15 (com um teor de agente de ligação cruzada de 15% em peso e DS de 80%) foi quase quatro vezes superior a membrana SPIBI-80 não reticulada. A membrana SPIBI-80-15 também exibiu estabilidade a hidrólise superior a 1.440 h, enquanto a estabilidade a hidrólise da SPIBI-80 foi de 27 h nas mesmas condições. Apesar dos bons resultados, a condutividade protônica das membranas reticuladas variou entre  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>, ainda baixas para a aplicação comercial.

Fu e colaboradores (2015) sintetizaram uma série de copolímeros à base de poli(fosfazeno) com cadeias laterais alquilssulfonadas, produzidas na forma de membranas reticuladas por reação com 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (BHMP) como o agente de reticulação. Todas as membranas reticuladas apresentaram menor absorção de água e inchaço. As membranas reticuladas exibiram ainda altas estabilidades oxidativas e menores permeabilidades ao metanol, variando entre  $1,35 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> e  $7,18 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Uma das membranas sintetizadas mostrou boa condutividade protônica (0,14 S.cm<sup>-1</sup>), sob condições totalmente hidratadas a 80 °C.

Kang e colaboradores (2014) relataram o estudo de membranas altamente reticuladas, preparadas usando uma técnica de enchimento de poros para aplicação nas células a combustível de eletrólito polimérico. O objetivo do estudo era melhorar a estabilidade química, mecânica e eletroquímica em membranas sem diminuir a IEC. O eletrólito que enche

---

o substrato poroso deve ter uma capacidade troca iônica (IEC) mais elevada do que as membranas preparadas por “casting”. Um agente de reticulação foi empregado para evitar que o eletrólito polimérico se dissolva na água. Foram avaliadas as características de membranas utilizando dois tipos diferentes de agentes de reticulação: 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triazina (C1) com três pontos de reticulação e N,N'-etileno-bisacrilamida (C2) com dois pontos de reticulação. As membranas com C1 tiveram as propriedades químicas e eletroquímicas melhoradas, sem uma diminuição notável no IEC e na condutividade protônica em comparação com as membranas produzidas com C2. Além disso, a membrana C1 também exibiu uma maior durabilidade eletroquímica durante o teste de vida útil.

Wang e colaboradores (2012) sintetizaram uma série de copolímeros de poli(éter éter cetona)s altamente sulfonadas com grupamentos amino pendentes, por meio dos quais os polímeros foram reticulados em reações com dois tipos diferentes de resinas epoxídicas e dibrometos de alila. Os polímeros foram sintetizados a partir dos monômeros 4-amino-fenilhidroquinona, bisfenol A, 4,4'-difluorobenzofenona, 5,5'-carbonil-bis(2-fluoro-benzenosulfonato de sódio). As membranas obtidas apresentaram propriedades mecânicas melhoradas e maior estabilidade dimensional do que as membranas não reticuladas. A maior condutividade protônica obtida para a membrana reticulada com 4,4'-diglicidil(3,3'-5,5'-tetrametilbifenil) (resina epóxi) foi  $0,140 \text{ S.cm}^{-1}$ , superior àquela obtida para a Nafion<sup>®</sup> 117 de referência,  $0,125 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Uma série de novas poli(éter éter cetonas)s sulfonadas ramificadas contendo grupos iônicos-reticuláveis foi preparada e estudada por Li e colaboradores (2014). Os grupos de benzoxazol foram enxertados na cadeia de polímero, conforme ilustrado na Figura 20.

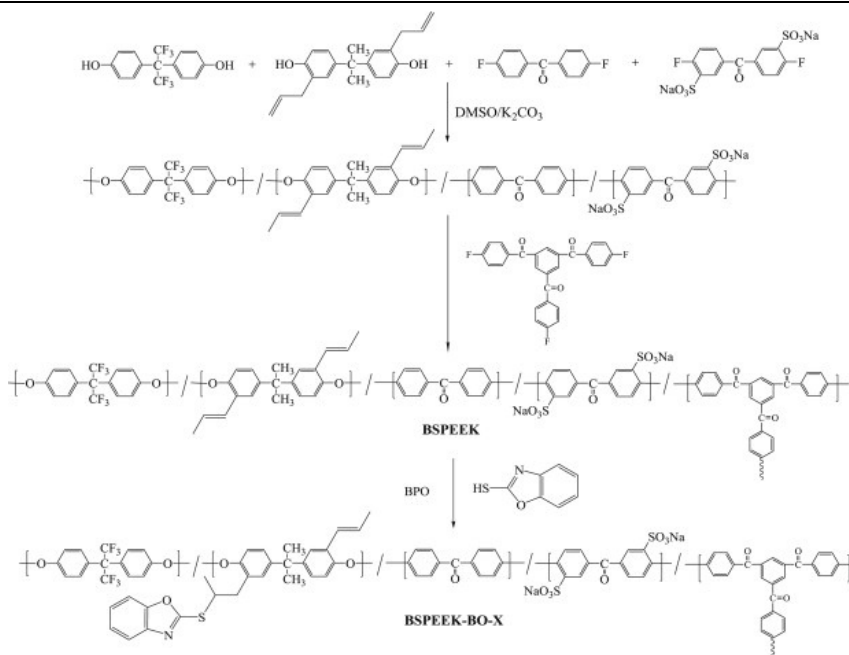


Figura 20: Rota de síntese das poli(éter éter cetonas)s sulfonadas ramificadas (LI *et al.*, 2014).

Em comparação com a membrana de polímero não modificado, as membranas reticuladas apresentaram propriedades térmicas e mecânicas superiores. As estruturas densas das membranas formadas pela ramificação e pelas interações entre ácido e grupos benzoxazol forneceram uma grande contribuição para a otimização da estabilidade dimensional e da permeabilidade ao metanol. Embora as condutividades protônicas das membranas com ligações cruzadas iônicas sejam inferiores às das membrana novas, as seletividades foram muito mais elevadas, conforme mostrado na Figura 21.

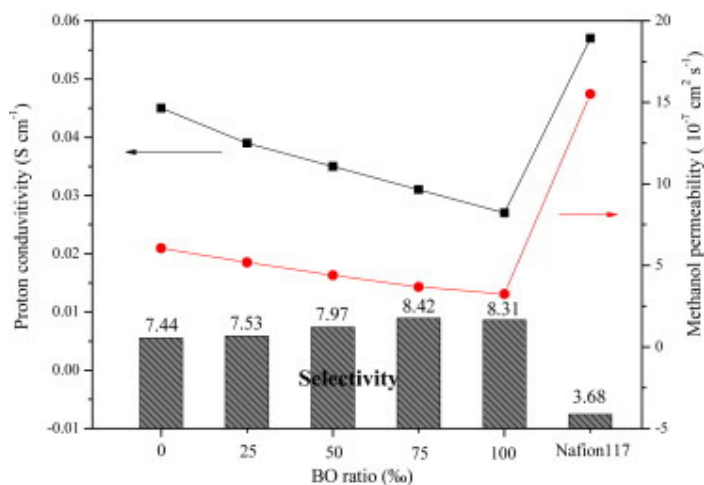


Figura 21: Seletividades das membranas BSPEEK-BO a temperatura ambiente (LI *et al.*, 2014).

---

Deng e colaboradores (2015) investigaram membranas para células a combustível de alta temperatura à base de poli(1,3-ciclo-hexadieno) preparadas por meio da polimerização-reticulação-sulfonação (PCS), em uma larga gama de composições, utilizando vários reagentes e condições de reação de sulfonação. As membranas foram caracterizadas quanto a condutividade protônica e ao comportamento de degradação térmica. Algumas membranas apresentaram um aumento de 68% na condutividade protônica em comparação com a Nafion sob as mesmas condições (100% de umidade relativa e 120 °C). A termogravimetria revelou que essas membranas são termicamente estáveis até 200 °C.

Mabrouk e colaboradores (2014) realizaram a síntese e caracterização de novas membranas trocadoras de íons obtidas a partir de poli(éter sulfona) clorossulfonada (SO<sub>2</sub>Cl-PES) reticuladas por hexanodiamina e outra por amino-polietersulfona (PES-NH<sub>2</sub>). As poli(éter sulfona) sulfonadas (S-PSE) e PES-NH<sub>2</sub> têm estruturas químicas semelhantes que favorecem a compatibilidade. Os melhores resultados foram obtidos utilizando SO<sub>2</sub>Cl-PES com 1,3 grupo SO<sub>2</sub>Cl por unidade de monômero, reticulado por 0,2 equivalente de NH<sub>2</sub>-PES. As membranas reticuladas apresentaram melhores propriedades mecânicas, apresentando-se menos frágeis do que as SPES iniciais e insolúveis em DMAc. Além disso, a reticulação causou uma redução da característica hidrofílica, impedindo a dissolução da membrana em água, enquanto bons níveis de condutividade protônica foram mantidos. Dentre os sistemas produzidos, o desempenho da célula com MEA contendo a membrana ClNH<sub>2</sub> reticulada com amino-poli(éter sulfona) exibiu desempenho eletroquímico similar à células montadas com a membrana Nafion. Uma explicação para este bom desempenho das células a combustível com membranas reticuladas seria, segundo os autores, o fato de que a reticulação permite manter certa desordem favorável para a condução dos prótons solvatados. Estruturas mais abertas, com canais de condução iônica mais largos, são obtidos durante a reticulação com a NH<sub>2</sub>-PES que tem uma estrutura mais rígida do que o hexano diamino. No entanto, os autores ressaltaram que investigação adicional é necessária para a confirmação desta hipótese.

Apesar do recente crescimento no número de publicações relacionadas as membranas reticuladas e nos bons e promissores resultados obtidos e relatados na literatura, relativamente poucas pedidos de patentes são encontrados junto as bases de dados disponíveis. Em pesquisa a base de dados da plataforma “Orbit.com” (QUESTEL, 2016) empregando-se os termos “H01M-008/1027/IC/CPC and cross-linked” referente a “células a combustível com eletrólito polimérico reticulado, apenas 42 registros são retornados, sendo a Samsung SDI e a Samsung

Electronics a responsável pelo maior número de depósitos, com um total de 11 patentes depositadas.

Assim como feito para as membranas PEM reticuladas para aplicação em células a combustível com eletrólito polimérico, o crescente interesse científico nas membranas baseadas em poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas (SPAES) reticuladas, pode também ser verificado por meio de pesquisa na página do “ScienceDirect”, banco de dados de artigos científicos organizado pela Elsevier. Em pesquisa à página empregando-se os termos “cross\*link\*\* fuel cell pem arylene ether sulfone”, 196 resultados foram retornados a partir do ano de 1998. Na Figura 22 é mostrado um diagrama de barras, no qual está representado o número de publicações envolvendo membranas SPAES reticuladas como PEMs comparativamente àquelas referentes às membranas reticuladas em geral empregadas como PEMs. Pode-se perceber claramente, um interesse crescente do meio acadêmico por este tipo de material a partir do ano 2003, representando em média 15% das publicações sobre PEMs reticuladas desde então. Assumindo-se também o crescimento do número de publicações sobre PEMs reticuladas em geral, conforme explicitado na Figura 22, tem-se também um crescimento consistente no número de publicações relacionados a membranas SPAES reticuladas como PEMs.

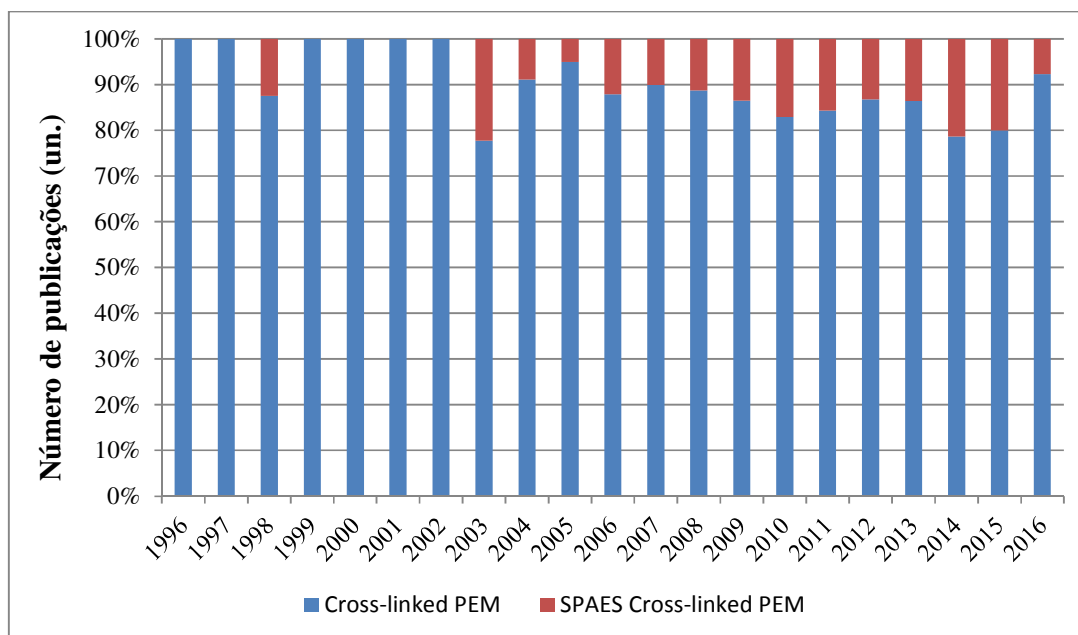


Figura 22: Número de publicações científicas na base de dados da Elsevier sobre membranas SPAES reticuladas para aplicação em células a combustível (ELSEVIER, 2015).

---

Mais recentemente, Xie e colaboradores (2016) apresentaram os resultados dos seus estudos com as poli(éter-cetona)s sulfonadas ramificadas para uso como membranas de troca de protônica (PEMs). Até então, nenhum estudo sobre o uso de polímeros em bloco sulfonados e altamente ramificados em forma de estrela com cadeias laterais flexíveis para serem utilizados como PEMs havia sido publicado. Os autores relataram dois novos tipos de poli(arileno éter sulfona)s em bloco em forma de estrela e contendo grupos pendentes de sulfoalquil com 6% de agente de ramificação. As propriedades do polímero com segmentos hidrófilos rodeado por segmentos hidrófobicos (SPAES-6s) e de polímero com segmentos hidrofóbicos rodeado por segmentos hidrofílicos foram investigados (SPAES-6f), com foco na sua potencial utilização como PEMs. Os polímeros em bloco SPAES-6f e SPAES-6s exibiram condutividades protônicas mais elevadas ( $0,42 \text{ S.cm}^{-1}$  e  $0,30 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) do que as dos polímeros aleatórios SPAES-6r e Nafion 117. Além disso, o polímero SPAES-6s exibiu melhor estabilidade oxidativa (435 min.) e estabilidade dimensional do que SPAES-6f. Os resultados indicaram que os polímeros em bloco de poli(arileno éter sulfona) sulfonadas altamente ramificadas com grupos pendentes sulfoalquilo são materiais promissores para aplicações em células a combustível do tipo PEM.

Uma série de novas membranas de troca aniônica (AEMs) com ligações cruzadas CPAES-Qs contendo grupos ramificações contendo grupos aromáticos e quaternário de amônio nas cadeias laterais foram produzidos por Nie e colaboradores (2015). A síntese correu por meio de um processo multi etapa, incluindo a bromação, reticulação, quaternização e alcalinização, conforme ilustrado na Figura 23.

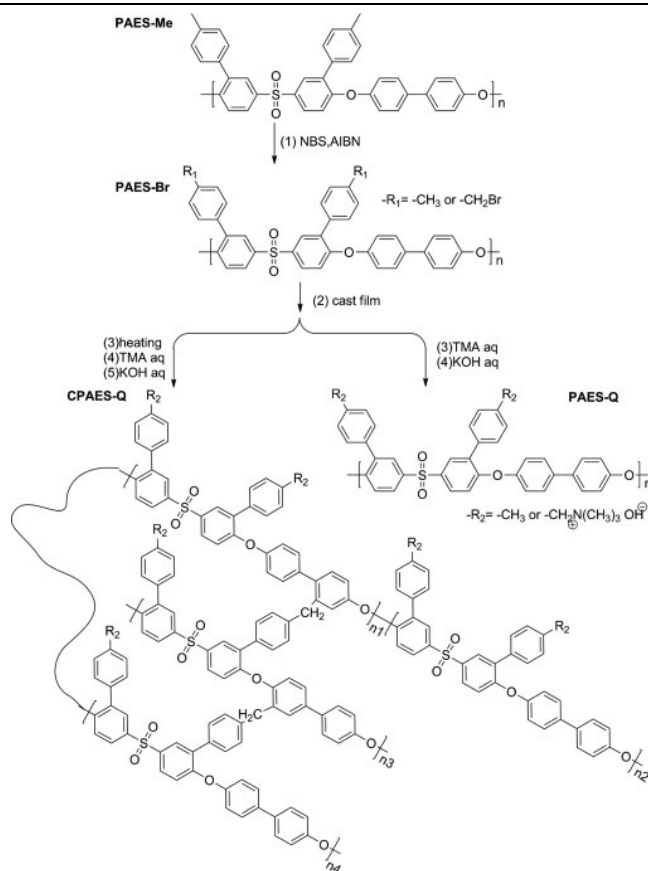


Figura 23: Rota de síntese da CPAES-Qs contendo grupos pendentes aromáticos de quaternário amônio (NIE *et al.*, 2015).

A combinação dos grupos de quaternário de amônio laterais e as três estruturas tridimensionais reticuladas modificou as estruturas agregadas da membrana reticulada e melhorou suas propriedades. As três estruturas tridimensionais reticuladas dotaram a CPAES-Qs com melhor estabilidade dimensional, melhor estabilidade dos canais de transporte iônico, melhores propriedades mecânicas e estabilidade química. Os grupos de quaternário de amônio laterais proporcionam um bom desempenho dos canais de transporte iônico para as CPAES-Qs, com condutividades a 80 °C que variaram entre 42,7 a 57,5  $mS \cdot cm^{-1}$ . A CPAES-Q-90 apresentou as melhores condutividade e estabilidade química.

Park e colaboradores (2012) sintetizaram uma série de copolímeros de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas por meio de fotoirradiação com luz UV no comprimento de onda de 365 nm. Neste trabalho foram utilizados os monômeros 3,3'-disulfonato-4,4'-difluorodifenil sulfona, 4,4'-difluorodifenil sulfona, 4,4'bifenol e 1,3-bis-(4-hidroxifenil) propenona (BHPP). O grau de reticulação das membranas obtidas por “casting” foi controlado

pelo teor do monômero BHPP (0-10% molar). As membranas reticuladas apresentaram menor absorção de água, menores níveis de permeabilidade ao metanol e melhores propriedades térmicas e mecânicas em comparação com as homólogas não reticuladas. No entanto, a condutividade protônica caiu com o aumento do grau de reticulação do polímero de 0,180 S.cm<sup>-1</sup> (0% BHPP) para 0,116 S.cm<sup>-1</sup> (10% BHPP) a 60 °C, sendo a condutividade da Nafion<sup>®</sup> 115 nas mesmas condições igual a 0,160 S.cm<sup>-1</sup>. Em ensaio de desempenho em operação, o conjunto montado com a membrana com 5% BHPP apresentou uma densidade de potência máxima igual a 140 mW.cm<sup>-2</sup> a 396 mA.cm<sup>-2</sup>, inferior àquela apresentada pela Nafion<sup>®</sup>, 145 mW.cm<sup>-2</sup> a 550 mA.cm<sup>-2</sup>.

Kim e colaboradores (2014) estudaram membranas baseadas em redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN) à base de poli(arileno éter sulfona) sulfonadas (SPAES) para aplicação em células PEMFC operando a uma temperatura elevada (> 100 °C) e umidade relativa baixa (<50% UR). As membranas semi-IPN foram preparadas por um processo de aquecimento, utilizando soluções de SPAES contendo ácido vinil fosfônico (VPA) e dietilenoglicol dimetacrilato (DEGDMA). Quando a membrana foi preparada usando a razão molar de VPA otimizada para DEGDMA, ela apresentou uma elevada condutividade protônica de até 10 mS.cm<sup>-1</sup> a 120 °C e 40% de UR, e boas propriedades mecânicas, com uma resistência à tração de 43,2 MPa. Conjuntos de eletrodos e membrana (MEA) preparado utilizando esta membrana semi-IPN mostrou uma densidade de potência de pico de 180 mW.cm<sup>-2</sup> a 120 °C e 40% UR, superior a dos MEA preparado utilizando uma membrana SPAES (145 mW.cm<sup>-2</sup>). As membranas semi-IPN também mostraram boa estabilidade eletroquímica durante o ensaio de durabilidade.

Em outro trabalho publicado por Kim e colaboradores (2015), membranas semi-IPNs foram preparadas por “casting” e polimerização radicalar, termo iniciada, de ácido vinilfosfônico (VPA) e bis(2-(metacrililoxi)etil) fosfato (BMAEP) em soluções de poli(arileno éter sulfona) sulfonada (SPAES) em N,N-dimetilacetamida. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de unidades de VPA nas membranas SPAES melhorou a condutividade protônica, especialmente em condições de baixa umidade e alta temperatura. Além disso, o agente de reticulação, BMAEP, preveniu a diminuição das estabilidades mecânica e química pela presença das cadeias lineares do VPA nas membranas semi-IPN. Além disso, o grupo ácido fosfônico presente no BMAEP pode impedir a diminuição da condutividade protônica pela formação de estruturas de ligações cruzadas. Por conseguinte, as membranas semi-IPN

resultantes apresentaram condutividades de até  $15 \text{ mS.cm}^{-1}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $40\%$  UR, conforme ilustrado na Figura 24. O desempenho da célula a combustível ( $187 \text{ mW.cm}^{-2}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $40\%$  de RH) foi superior ( $145 \text{ mW.cm}^{-2}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $40\%$  RH) ao da célula equivalente de MEA com membrana SPAES. O resultado do teste de durabilidade nas condições de operação indicou que a membrana semi-IPN é eletroquimicamente muito estável.

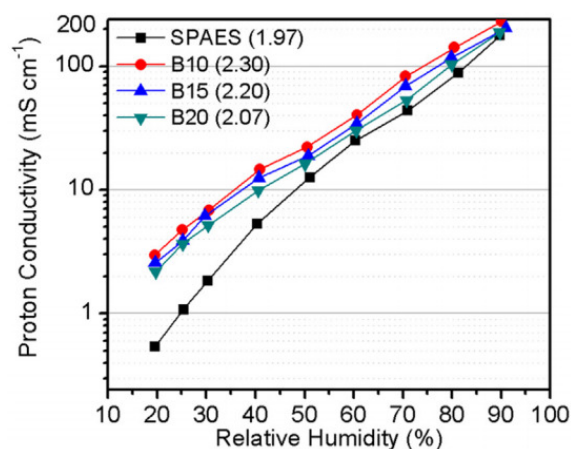


Figura 24: Proton condutividade de membranas SPAES e semi-IPN (B10, B15, B20 e) a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  como função da umidade relativa (KIM *et al.*, 2015).

Ko e colaboradores (2012) sintetizaram uma nova série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas contendo estruturas intramoleculares iônicas (5,5'-bis(2,4(hidroxifenil) benzimidazol)) (BHPB). Os polímeros foram sintetizados a partir dos monômeros 3,3'-disulfonado,4,4'-diclorodifenil-sulfona, 4,4'-diclorodifenil sulfona, 4,4'-bifenol e (5,5'-bis(2,4(hidroxifenil) benzimidazol)). A composição dos copolímeros sintetizados foi controlada por meio da estequiometria dos monômeros para confirmar o efeito da reticulação iônica entre os grupos ácidos sulfônicos e amins e do grau de sulfonação nas membranas. As propriedades mecânicas e térmicas melhoraram nas membranas iônicas reticuladas comparativamente às membranas não iônicas reticuladas. A absorção de água e a permeabilidade ao metanol diminuíram com o aumento do grau de sulfonação e com o aumento do teor de BHPB. Com relação à condutividade protônica e à capacidade de troca iônica, as membranas menos sulfonadas com alto teor de BHPB apresentaram baixos valores, o que foi atribuído à formação de ligações iônicas entre os ácidos sulfônicos e os grupos amina. A condutividade protônica das membranas aumentou com o aumento do grau de sulfonação e com a diminuição do teor de BHPB, alcançando um valor máximo de  $0,201 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  no composto com  $50\%$  molar de monômero sulfonado e  $0\%$  de BHPB.

---

Por outro lado, a membrana com 50% molar de monômero sulfonado e 10% molar de BHPB apresentou condutividade igual a  $0,115 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a Nafion<sup>®</sup> 115 apresentou condutividade igual a  $0,185 \text{ S.cm}^{-1}$  nas mesmas condições.

No trabalho de Chen e colaboradores (2011) membranas reticuladas de blendas miscíveis (Crosslinked miscible blend – CMB) foram preparadas a partir de poli(arileno éter sulfona) sulfonada (SPAES) e polinaftalimida (SPI). Os sistemas produzidos apresentaram propriedades intermediárias entre a SPAES e a SPI em relação às propriedades mecânicas e absorção de água. As blendas reticuladas apresentaram ainda menor inchamento no plano e maior condutividade protônica através do plano, em relação à SPAES e à SPI, respectivamente. Em todas as membranas produzidas, a absorção de umidade e inchamento da membrana reticulada foi menor do que na membrana não reticulada. A condutividade protônica em água a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  das membranas reticuladas variou na faixa de  $0,133 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $0,154 \text{ S.cm}^{-1}$ . O desempenho na PEMFC da blenda produzida com igual razão de massa dos dois polímeros, identificada como CMB2, foi investigada em relação à membrana de SPI: a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,1$  a  $0,2 \text{ MPa}$  e umidade entre  $82$  e  $30\%$  a membrana CMB2 apresentou desempenho superior à SPI. A  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , umidade entre  $50$  e  $33\%$  e pressão  $0,3 \text{ MPa}$  o desempenho da membrana CMB2 foi superior; porém, esta tendência se alterou com pressões entre  $0,15$  e  $0,2 \text{ MPa}$ . Naquelas condições, o desempenho da célula foi melhor para a CMB2 devido à retro difusão mais efetiva da água formada no catodo.

Hara e colaboradores (2014) estudaram as propriedades físicas e o desempenho como PEM de copolímeros reticulados por “grafitização” à base de poli(arileno éter cetona) de natureza hidrofóbica e poli(arileno éter sulfona) sulfonadas de natureza hidrofílica. O processo de reticulação via “grafitização” empregado no estudo é apresentado na Figura 25.

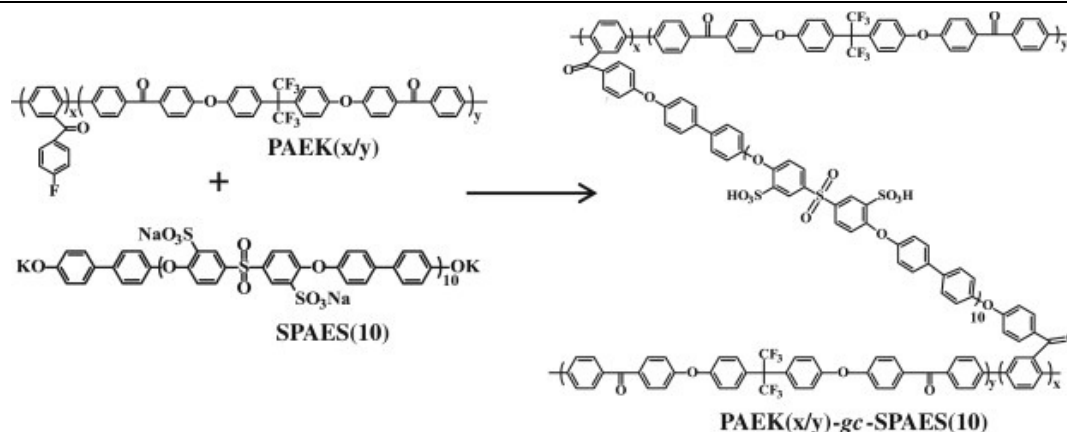


Figura 25: Síntese dos polímeros reticulados por “grafitização” dos polímeros PAEK( $x/y$ )-gc-SPAES(10) (HARA *et al.*, 2014).

No estudo, os copolímeros foram investigados em relação ao copolímero poli(arileno éter sulfona) sulfonadas (bSPAES) e à Nafion 112. Os copolímeros reticulados com capacidade de troca iônica (IEC) de  $1,90 \text{ meq.g}^{-1}$  e  $1,58 \text{ meq.g}^{-1}$  (GC(1/3) e GC(1/5)) absorveram menos água e apresentaram menores variações dimensionais do que a bSPAES com IEC de  $2,04 \text{ meq.g}^{-1}$ , resultando em uma membrana com estabilidade superior. A membrana GC(1/3) apresentou melhor desempenho na célula PEMFC em condições de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,2\text{-}0,1 \text{ MPa}$  e  $82\text{-}30\%$  de umidade relativa. A membrana GC(1/5) também apresentou desempenho superior ou equivalente quando comparada à bSPAES ou à Nafion 112 e melhor durabilidade do que a bSPAES, conforme mostrado na Figura 26.

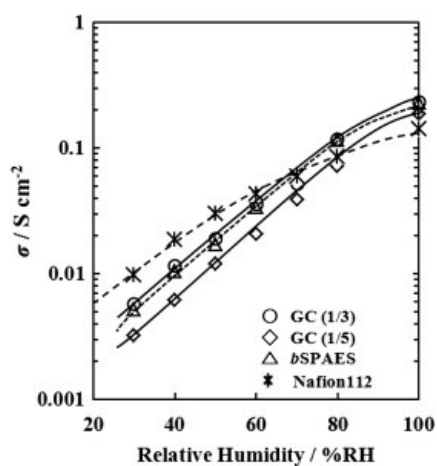


Figura 26: Dependência da condutividade protônica com a umidade relativa para os copolímeros GC(1/3), GC(1/5), bSPAES e Nafion 112 (HARA *et al.*, 2014).



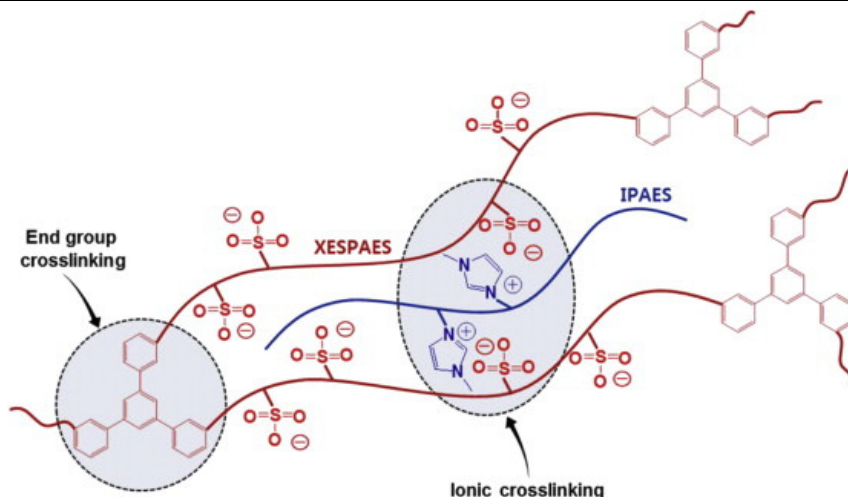


Figura 28: Matriz polimérica formada entre ESPAES e IPAES incorporando a reticulação iônica e terminal (LEE *et al.*, 2015).

Segundo os autores, os efeitos sinérgicos de reticulação do grupo terminal e a reticulação iônica melhoraram as propriedades mecânicas e as estabilidades química e térmica. Além disso, o desempenho da DCM em uma DMFC supera o da SPAES reticulada e da Nafion® 212 devido à sua excelente propriedade de barreira de combustível, apesar de relativamente baixa condutividade protônica, resultado do conteúdo do copolímero IPAES não condutor, conforme mostrado na Figura 29.

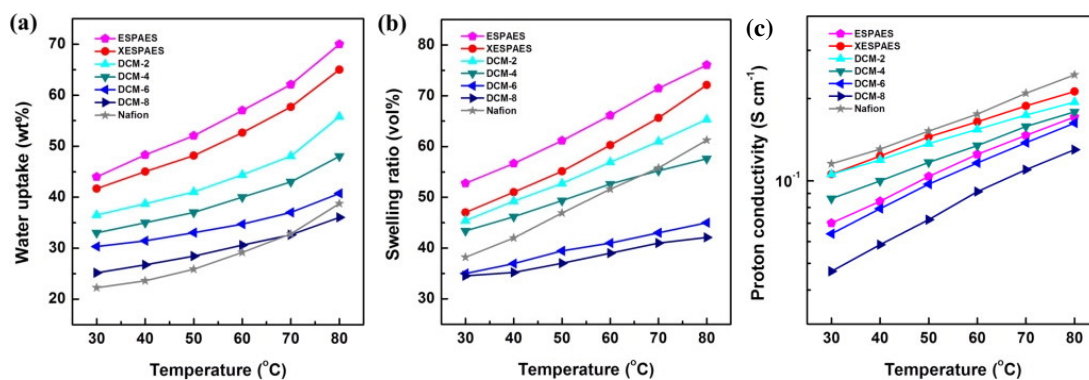


Figura 29: (a) absorção de água, (b) inchamento e (c) condutividade protônica das ESPAES não reticuladas, ESPAES reticuladas, DCMs e Nafion112 (LEE *et al.*, 2015).

O grupo de pesquisadores liderado por Park (2012) relatou a síntese de uma série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas com unidades foto-reticuláveis por copolimerização direta de 3,3'-disulfonated-4,4'-difluorodifenil sulfona (SDFDPS) e 4,4'-difluorodifenil

sulfona (DFDPS) com 4,4'-biphenol (BP) e 1,3-bis-(4-hidroxifenil) propenona (BHPP), cuja rota de síntese é mostrada na Figura 30.

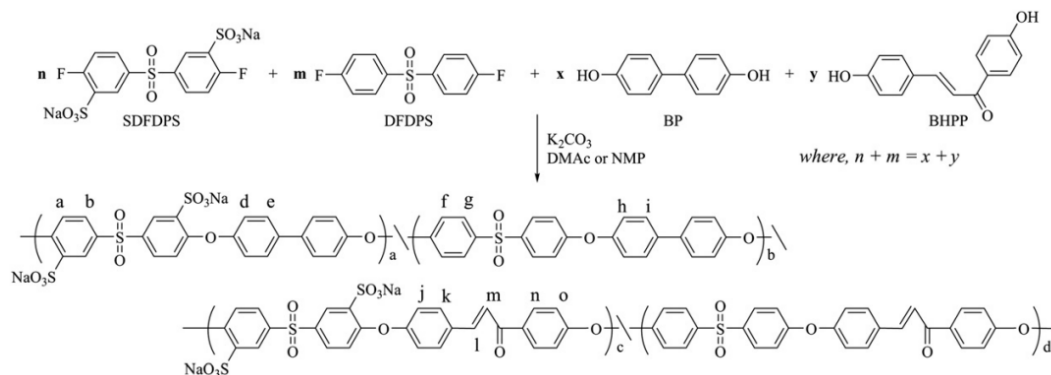


Figura 30: Rota de síntese da poli(arileno éter sulfona) sulfonada (PARK *et al.*, 2012).

O número de pontos de reticulação na unidade de repetição do polímero foi controlado entre 0% e 10% molar, alterando a proporção de alimentação de monômero para BHPP e BP. As membranas poliméricas foram reticuladas por irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm. A partir de análises de FTIR pode-se verificar que a reticulação ocorreu principalmente devido à reação de combinação de radicais seguida da quebra das duplas ligações entre carbono-carbono (-CH=CH-) das porções de BHPP na espinha dorsal do polímero. As membranas reticuladas apresentaram menor absorção de água, um nível inferior de permeabilidade metanol e boas propriedades térmicas e mecânicas em comparação com membranas não reticuladas, mantendo um nível razoável de condutividade protônica. Finalmente, o desempenho da célula a combustível com as membranas reticuladas é comparável ao da membrana Nafion 115, evidenciando que estas membranas são candidatas promissoras para utilização como PEMs em DMFCs.

As PAES reticuladas tem sido também pesquisadas como membranas trocadoras de ânions (“anion exchange membranes” - AEMs) para células a combustível do tipo alcalina. Rao, Nam e Kim (2014) publicaram em 2014 um estudo no qual uma PAES reticulada com unidades imidazol pendent foram empregadas tanto como ponto de reticulação quanto como condutora de hidroxilas. As membranas reticuladas com IEC entre 0,80 e 1,21 meq.g<sup>-1</sup> mostraram condutividade da ordem de 0,01 S.cm<sup>-1</sup> a 20 °C e 0,06 S.cm<sup>-1</sup> a 80 °C. Além disso, as membranas reticuladas apresentaram boa estabilidade térmica e dimensional e boas propriedades mecânicas, assim como estabilidade química em pHs elevados.

---

Resultados positivos têm sido encontrados e relatados no crescente número de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de PEMs baseadas em polímeros reticulados, especialmente para os sistemas baseados nas poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas e poli(arileno éter cetonas)s sulfonadas. De acordo com a expectativa inicial, em praticamente todos os estudos até o momento publicados, verificou-se, para esses sistemas, a diminuição da quantidade de água absorvida em condição de plena umidificação quando comparadas aos seus polímeros homólogos não reticulados. Nesses trabalhos, a determinação da condutividade protônica das membranas reticuladas mostrou-se ainda, praticamente inalterada em relação aos sistemas não reticulados, mostrando que apesar do menor nível de umidade relativa das membranas a condutividade protônica foi pouco afetada.

Os resultados promissores motivaram o grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG – GPGP/DEQ/UFMG a desenvolver um novo conjunto de polímeros sulfonados reticulados para aplicação como membrana trocadora de prótons. O sistema escolhido para o estudo foi uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável até então nunca estudada ou relatada na literatura com este fim. A escolha desse sistema se baseou nos resultados particularmente positivos obtidos no trabalho de Feng e colaboradores (2009) que avaliaram comparativamente o desempenho de sistemas poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas e não reticuladas.

No trabalho realizado por Feng e colaboradores (2009), o monômero reticulável 3,3-dialil-4,4-di-hidroxibifenil (ABP) foi sintetizado a partir do 4,4-bifenol (BP) e ambos foram copolimerizados com 4,4-diclorodifenilsulfona (DCDPS) e 3,3-disulfonado-4,4-diclorodifenilsulfona (SDCDPS), por meio de uma reação de substituição aromática nucleofílica, para fornecer uma série de copolímeros sulfonados reticuláveis. Os copolímeros foram termicamente reticulados na presença de peróxido de benzoíla (BPO). Os resultados mostraram que todas as membranas reticuladas apresentaram menor expansão e absorção de umidade em relação aos seus homólogos não reticulados. Após a reticulação, os sistemas identificados como ABPSH40-Y, com o mesmo grau de dissulfonação, apresentaram uma diminuição na absorção de água de 43% para 21%, em peso, com aumento do teor de ABP de 0% para 30%, em peso. Além disso, com o aumento do grau de reticulação, o coeficiente de permeabilidade ao metanol das membranas gradualmente diminuiu de  $1,59 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para  $4,14 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A condutividade protônica dos sistemas reticulados foi ligeiramente

diminuída em relação aos copolímeros homólogos não reticulados. Em relação à condutividade protônica, o sistema ABPSH40-Y apresentou condutividade, a 30 °C, igual a  $0,102\text{S.cm}^{-1}$ , comparável à condutividade da Nafion 117 ( $\sim 0,1\text{S.cm}^{-1}$ ), enquanto os sistemas reticulados com teor de ABP variando entre 2,5% e 30%, em peso, apresentaram condutividade entre  $0,098\text{S.cm}^{-1}$  e  $0,093\text{S.cm}^{-1}$ . O sistema ABPSH40-10 apresentou, ainda, condutividade, a 80 °C, igual a  $0,247\text{S.cm}^{-1}$ .

As poli(arileno éter sulfona)s são reconhecidas pela sua boa resistência a agentes químicos, oxidantes e redutores, ao meio ácido e meio básico, além de possuir boa resistência mecânica (LUFRAÑO *et al.*, 2013). Existem ainda, porém, alguns desafios acerca destes materiais, incluindo inchamento excessivo em água, incorrendo em perdas de propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, especialmente para polímeros altamente sulfonados (HOU; DIVONA; KNAUTH, 2012). Pretende-se, nesta pesquisa, promover uma modificação da estrutura da cadeia principal dos polímeros, produzindo-se uma nova série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas. Grupos ácidos sulfônicos adicionados a cadeia principal desses polímeros serão responsáveis por garantir a condutividade protônica da membrana, enquanto os grupos alílicos adicionados a cadeia principal desses polímeros serão utilizados como pontos de reticulação, iniciada com peróxido de benzoíla (BPO). Será produzida uma série de polímeros de poli(arileno éter sulfona)s sulfonados reticuláveis, dos quais se espera obter um controle mais efetivo da absorção e perda de umidade da membrana, mantendo um patamar adequado de condutividade protônica, por meio da conjugação entre o grau de sulfonação e o grau de reticulação. Aliado a isso, espera-se obter cadeias poliméricas com maior liberdade de conformação, substituindo os monômeros fenólicos utilizados por Feng e colaboradores (2009) por monômeros baseados no bisfenol-A.

Como pode ser visto na Figura 31, o bisfenol-A difere do 4,4-bifenol pela presença de um grupo isopropila localizado entre os anéis aromáticos. A presença do grupo isopropila confere à molécula do bisfenol-A uma estrutura aproximadamente tetraédrica e, conseqüentemente, uma maior liberdade conformacional por meio do carbono central com hibridização  $sp^3$ . Por outro lado, a molécula do 4,4-bifenol apresenta uma estrutura linear com a possibilidade de rotação apenas em torno do seu eixo longitudinal, ou seja, menor liberdade de conformação no espaço. Uma vez que estes compostos são os precursores para a produção dos monômeros contendo o grupamento alila, espera-se que a maior liberdade conformacional dos monômeros derivados do bisfenol-A ofereça vantagens para as séries de polímero produzidas. O

monômero 2,2'-dialilbisfenol-A proverá o polímero com a funcionalidade para a sua reticulação posterior, por meio dos grupamentos alila adicionadas aos anéis benzênicos. A modulação do grau de reticulação dos polímeros produzidos será realizada por meio da substituição parcial do monômero 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA) pelo seu homólogo não funcionalizado bisfenol-A (BFA).

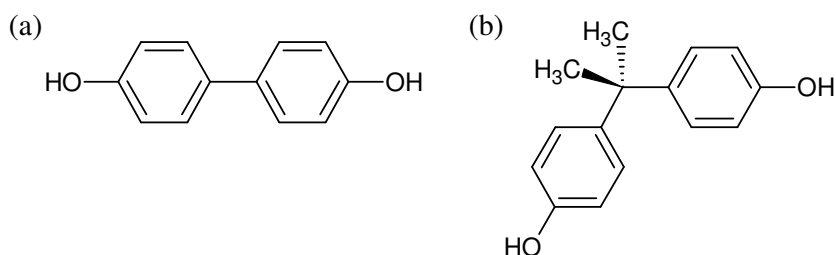


Figura 31: Monômeros fenólicos em representação de traço tridimensional. a) 4,4-bifenol e b) bisfenol-A.

A sulfonação das poli(arileno éter sulfona)s pode ser obtida de duas maneiras. A rota mais viável e normalmente aplicada para a funcionalização e sulfonação dos polímeros é o pós-tratamento do polímero base. A outra rota é a copolimerização partindo de monômeros sulfonados. O método de pós-sulfonação consiste em uma substituição eletrofílica no anel aromático, no entanto, apesar deste processo ser simples e apresentar elevado rendimento, ele pode apresentar algumas desvantagens, tais como a degradação da cadeia principal do polímero e heterogeneidade durante a fase de reação (LUFRAÑO *et al.*, 2013). Por esta razão optou-se pela copolimerização partindo de monômeros sulfonados. O monômero bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS) será empregado, portanto, para a incorporação do grupamento ácido sulfônico, responsável pela condutividade protônica do polímero. A modulação do grau de sulfonação do polímero será realizado por meio da substituição parcial deste monômero com o seu homólogo não sulfonado, bis(4-clorofenil)sulfona (CFS).

Adicionalmente, polímeros reticulados na forma de membranas finas serão produzidos e terão as suas principais propriedades químicas e físicas analisadas à luz das propriedades requeridas para a sua aplicação como PEMs em células a combustível do tipo PEMFC. Na Figura 32 são apresentados os quatro monômeros que serão empregados na síntese da série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas.

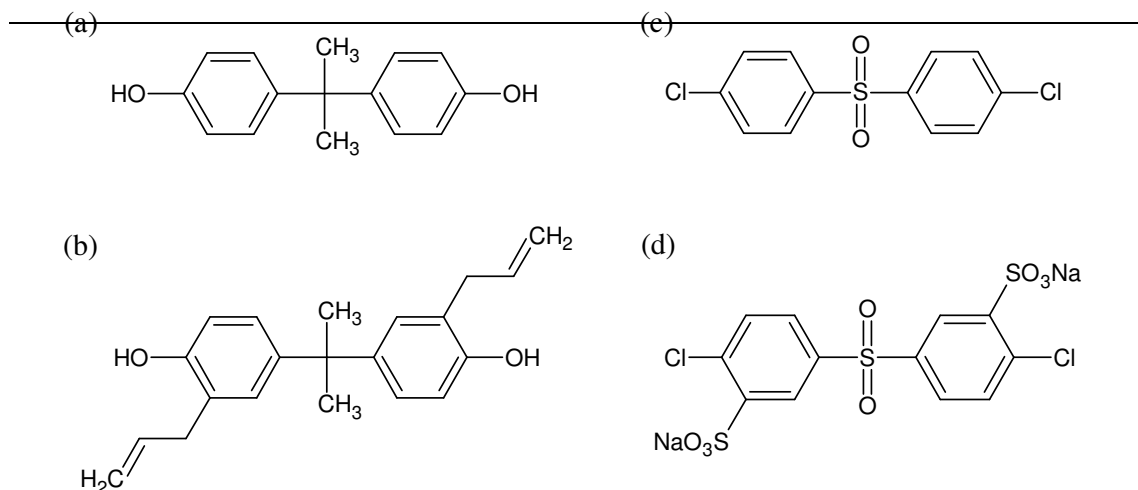


Figura 32: Monômeros utilizados na síntese da PEM baseada em poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas. (a) bisfenol-A (BFA); (b) 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA); (c) bis(4-clorofenil)sulfona (CFS); (d) bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS).

### 3.3 Métodos de caracterização

#### 3.3.1 Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

A cromatografia líquida de alto desempenho (“high-performance liquid chromatography” - HPLC) é uma técnica cromatográfica utilizada para identificar, quantificar e purificar os componentes individuais de uma mistura. Um instrumento de HPLC é composto basicamente por uma coluna cromatográfica recheada com uma fase estacionária, uma bomba de alta pressão, que permitirá a fase móvel se deslocar através da coluna arrastando os analitos, um detector e um sistema de registro de dados.

Em um cromatógrafo líquido analítico, a bomba deve fornecer vazões de solvente entre até 10 mL.min<sup>-1</sup>, sendo que a pressão de trabalho necessária para a manutenção da vazão constante será uma função do tamanho das partículas da fase estacionária, do seu empacotamento, do tipo de fase móvel e da temperatura de eluição. A pressão é necessária para impulsionar a fase móvel através da coluna empacotada, enquanto a amostra a ser analisada é introduzida no fluxo da fase móvel no tempo  $t_0$ . O volume de amostra inserido no fluxo de solvente normalmente varia entre 0,1µL e 10µL.

O deslocamento das substâncias presentes na amostra através da coluna é retardado por interações químicas e físicas com as fases móvel e estacionária ao longo do comprimento da

---

coluna. O quanto o deslocamento de cada substância será diminuído na coluna depende da natureza da substância, das composições das fases móvel e estacionária e do fluxo da fase móvel. O tempo de retenção de uma substância é dado como o tempo transcorrido entre a introdução da amostra no fluxo de fase móvel,  $t_0$ , e o tempo no qual a intensidade de sinal detectada pelo detector atinge o seu ápice, em condições analíticas específicas. O tempo de retenção de uma substância, apesar de não ser uma característica funcional ou específica da substância, é considerado uma característica razoável para a identificação de uma dada substância em condições analíticas específicas e reproduzíveis. Desta forma, a maneira mais eficiente de obter-se melhor separação dos picos das substâncias em estudo se dá pela variação da fase móvel. Solventes comuns usados como fase móvel incluem a água, metanol, acetonitrila, isopropanol, hexano etc. ou quaisquer das suas possíveis combinações miscíveis. Adicionalmente, pode-se adicionar a água “buffers”, ou sais para ajudar na separação dos componentes do analito ou ajustar o pH da fase móvel.

A composição da fase móvel não necessariamente deve ser mantida constante. A separação em que a composição da fase móvel permanece constante durante todo o processo é denominada isocrática, enquanto a separação em que a composição da fase móvel é alterada durante o processo de separação é descrita como uma eluição gradiente. A eluição gradiente separa as substâncias da mistura em estudo em função da afinidade do analito com a fase móvel atual e com a fase estacionária. A escolha de solventes, aditivos e gradientes depende da natureza da fase estacionária e do analito.

Na cromatografia líquida de fase reversa utiliza-se uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar. Uma fase estacionária comum é uma sílica tratada contendo grupos alquila de cadeia linear como  $C_{18}H_{37}$  ou  $C_8H_{17}$ . Empregando-se estas fases estacionárias, o tempo de retenção é maior para as moléculas mais apolares, enquanto as moléculas polares eluem mais facilmente. Pode-se aumentar o tempo de retenção, aumentando a polaridade da fase móvel, tornando a afinidade da substância hidrofóbica para a fase estacionária hidrofóbica mais forte do que com a fase móvel agora mais hidrofílica. Da mesma forma, pode-se diminuir o tempo de retenção diminuindo a polaridade da fase móvel.

A maioria dos compostos orgânicos pode ser analisada por detectores de UV-VIS. Esses detectores são baseados nos mesmos princípios físicos que os espectrômetros de absorção molecular na região espectral da radiação UV e visível, sendo um dos detectores mais úteis e

---

empregados em cromatografia líquida. Praticamente qualquer substância pode interagir com o campo eletromagnético. Dependendo da sua energia, um feixe de radiação eletromagnética passando pela célula de fluxo do detector pode interagir com os elétrons do analito, causando a sua excitação para um nível energético superior. A intensidade do feixe será diminuída proporcionalmente à concentração do composto na célula e do caminho ótico, em acordo com a lei de Beer-Lambert. As radiações UV e visível correspondem à excitação dos elétrons de baixa energia, como elétrons  $\pi$  e elétrons não emparelhados de alguns grupos funcionais. Compostos orgânicos, especialmente aqueles com um alto grau de conjugação, absorvem a luz no UV ou regiões visíveis do espectro eletromagnético. Compostos contendo anel benzênico apresentam picos de absorção próximos a 184nm, 204nm e 256 nm, sendo este o mais fraco dentre eles. A presença de substituintes afeta o comprimento de onda dos picos de absorção na medida em que alteram o nível de energia do orbital  $\pi^*$ . Dentre outros compostos, a hidroxila (OH) é um auxocromo, ou seja, é um grupo funcional que por si só não absorve na região do UV, mas tem o efeito de deslocar picos do cromóforo para comprimentos de onda maiores, bem como aumentar a sua intensidade. Esse efeito é decorrente da aparente interação de elétrons não ligantes do substituinte com os elétrons  $\pi$ , estabilizando o estado  $\pi^*$  e abaixando a sua energia (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

### 3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência ou o fluxo de calor entre amostra e referência, de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). Existem dois tipos de equipamentos de DSC no mercado: (i) DSC por fluxo de calor e (ii) DSC por compensação de potência.

No DSC por fluxo de calor, os cadinhos contendo a amostra e a referência são posicionados em um disco (geralmente de Constantan<sup>®</sup>) que permite a transferência de calor entre as duas substâncias, de modo que elas busquem sempre se manter em condições isotérmicas (uma em relação a outra), independentemente da programação de temperatura a que são submetidas. Assim, quando a amostra sofre uma transição, ocorre a transferência de calor da referência para a amostra (transição endotérmica), ou da amostra para a referência (transição

---

exotérmica), o que é monitorado por meio de termopares posicionados sob as plataformas da amostra e da referência (MACHADO; MATOS, 2004).

Já no DSC por compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle de temperatura garante que, se há diferença de temperatura entre amostra e referência devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio. Desta maneira é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência por meio de ajustes contínuos e automáticos de potência. Monitora-se, então a diferença de potência proporcional a diferença de calor transmitido para a amostra ou para a referência, e o calor envolvido em processos endo ou exotérmicos é diretamente medido.

O resultado de um experimento de DSC é uma curva de fluxo de calor versus temperatura ou tempo, por meio da qual se pode estudar diversos fenômenos. Para compostos não poliméricos, a técnica de DSC pode ser utilizada para determinar as temperaturas e entalpias envolvidas em transições de fase, calor de mistura, grau de pureza, entalpias de reação e de isomerização, fenômenos de sorção, reações de oxidação, desidratação e decomposição, determinação de ponto de Curie etc. Além desses, para polímeros, as técnicas de DSC possibilitam o estudo da cinética de reações de polimerização, transições de fase e determinação de parâmetros calorimétricos como entalpia e capacidade calorífica.

### **3.3.3 Termogravimetria (TG)**

A TG é definida como a técnica na qual a massa de uma substância (e/ou seus produtos de reação) é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; IUPAC, 2014) em função do tempo, da pressão e composição da atmosfera gasosa. Os resultados podem ser expressos em massa (%) em função do tempo (t) ou da temperatura (T), ou ainda, como a velocidade de variação de massa pelo tempo ( $dm/dt$ ) ou temperatura ( $dm/dT$ ).

O instrumento utilizado é uma termobalança, constituída de uma balança, um forno, um compartimento para a amostra, um sensor, um controlador de temperatura e um sistema de registro de dados. Os experimentos normalmente são realizados de dois modos principais: dinâmico ou isotérmico. No primeiro, a variação de massa da amostra é acompanhada

---

enquanto ela é aquecida ou resfriada a uma velocidade controlada, normalmente  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . No segundo modo, a amostra é mantida à temperatura constante e a variação de massa é monitorada em função do tempo. Os fornos empregados possibilitam a realização de experimentos em uma ampla faixa de temperatura variando de temperatura ambiente a até  $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , trabalhando sob diferentes condições ambientais, como por exemplo, a altas pressões ou sob vácuo, em atmosfera inerte ou oxidativa. Com isso, a TG pode ser usada para estudar quaisquer processos químicos (decomposição, oxidação etc.) ou físicos (evaporação, sublimação) que levem à variação de massa da amostra.

Existe ainda um terceiro modo de controle de temperatura em que a taxa de aquecimento da amostra é contínua e dinamicamente modificada de acordo com a taxa de decomposição do material em estudo, maximizando a resolução da perda de massa. A chamada rampa de alta resolução opera de forma similar à rampa de aquecimento linear, com exceção de que a taxa de aquecimento é variada dinamicamente durante o experimento em resposta à derivada de perda de massa. Tal método leva em consideração a taxa de perda de massa em função da temperatura para modular a rampa de aquecimento, assim, quando não há perda de massa a rampa de aquecimento é máxima dentro do limite definido. Quando há perda de massa, a rampa de aquecimento é proporcionalmente diminuída para que o evento se cumpra no menor intervalo de temperatura possível. O resultado desse método é uma curva termogravimétrica com eventos de perda de massa com um menor intervalo de reação, aumentando a resolução.

O avanço da termogravimetria deveu-se, principalmente, ao interesse na determinação de estabilidade térmica de compostos inorgânicos. Sua aplicação para a análise de polímeros se deu pela necessidade de conhecimento da sua estabilidade térmica e oxidativa. Além disso, outras áreas de aplicação da TG para polímeros incluem a determinação de pureza, teor de umidade, de voláteis e de resíduos, composição de blendas e polímeros, eficiência de retardantes de chama e antioxidantes, cinética de reações etc.

### **3.3.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O espectro de absorção molecular na região do infravermelho é conhecido como uma das propriedades mais características de um composto (NAKANISHI, 1972). A radiação

---

infravermelha<sup>(4)</sup> compreende a faixa que vai de aproximadamente  $13000\text{ cm}^{-1}$  até  $50\text{ cm}^{-1}$  no espectro de radiação eletromagnética entre a luz visível e as micro-ondas. No entanto, a região do espectro de infravermelho de maior importância para química orgânica é aquela entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $660\text{ cm}^{-1}$  (NAKANISHI, 1972; VOGEL, 1994). Os comprimentos de onda maiores e menores são conhecidos, respectivamente, como infravermelho afastado e próximo.

As posições dos átomos nas moléculas podem ser entendidas como posições de equilíbrio e as ligações entre os átomos podem ser consideradas como análogas a molas, sujeitas à deformações angulares e estiramentos. Cada átomo, ou grupo de átomos, na molécula oscila ao redor de um ponto no qual a atração entre os núcleos e elétrons balanceia a repulsão núcleos-núcleos e elétrons-elétrons. Tais oscilações têm frequências naturais que dependem das massas dos átomos e das forças das ligações envolvidas (VOGEL, 1994). Quando as moléculas são expostas a uma fonte de radiação eletromagnética contendo comprimentos de onda correspondentes às frequências de vibração das suas ligações, parte desta radiação é absorvida.

A absorção de radiação ocorre por meio do acoplamento entre o campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração molecular, com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética incidente (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). A transferência de energia desse modo é possível se uma mudança na amplitude da vibração resultar em uma mudança do momento de dipolo molecular. Energia radiante é então absorvida e a intensidade da radiação naquele comprimento de onda particular é diminuída após passar através do composto. A intensidade das bandas de absorção depende da magnitude de mudança do momento de dipolo das ligações e é diretamente proporcional ao número de ligações na molécula responsáveis pela absorção em particular (VOGEL, 1994). Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo das moléculas são observadas do infravermelho médio. O resultado é dado pela quantidade de energia absorvida em cada seção do espectro e é expresso em bandas e, no fim, consiste de um número de bandas de absorção derivadas das vibrações moleculares fundamentais, combinações e harmônicas ativas na região do espectro do infravermelho (VOGEL, 1994).

---

4 A radiação infravermelha é normalmente expressa em termos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), que é o recíproco do comprimento de onda expresso em cm.

---

Na espectroscopia IV, a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Em um interferômetro, um deles percorre uma distância fixa, enquanto o outro percorre uma distância variável, dada pela movimentação do espelho “móvel”. Fazendo-se variar a distância percorrida pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade da radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Após a passagem do feixe pela amostra, uma transformação de Fourier converte o interferograma, que está no domínio do tempo, para um interferograma no domínio da frequência. Esta transformação dá origem ao espectro completo da amostra (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

A filosofia central da interpretação de espectros de absorção molecular no infravermelho se baseia no fato de que a maioria dos modos de deformação em uma molécula são virtualmente independentes de mudanças mais remotas na estrutura da cadeia. Modificações estruturais mais próximas ao centro de absorção certamente afetam a energia associada à absorção, elevando ou diminuindo a sua frequência de absorção. Estas mudanças, no entanto, variam dentro de um limite e auxiliam na interpretação do ambiente do grupo em análise (VOGEL, 1994). As posições das bandas de absorção para as mais importantes estruturas e ligações foram determinadas e tabeladas, produzindo quadros de correspondência que estão disponíveis, fornecendo as faixas de número de onda nas quais determinadas ligações ou grupos de ligações normalmente são observadas.

### **3.3.5 Fração de gel**

A fração de gel de um polímero é dada como a fração de massa de um material contendo ligações cruzadas, resultado de processos de polimerização ou reticulação. A fração de gel compreende uma única molécula, que abrange todo o volume da amostra de material (ALEMAN *et al.*, 2009).

A determinação da porção de material reticulado de um polímero é importante para o estudo destes materiais e entendimento das suas propriedades e comportamento. Tratando-se de membranas poliméricas reticuladas para a aplicação em células a combustível, a determinação da fração de gel dos polímeros é importante, pois representa o quanto daquele polímero foi efetivamente reticulado e, conseqüentemente, permite a estima e compreensão do efeito da reticulação sobre as propriedades da membrana.

---

Para a determinação da fração de gel de um polímero, um solvente adequado é escolhido para dissolver a fração não reticulada do polímero presente na amostra. A razão percentual entre o peso da amostra remanescente em relação ao peso inicial da amostra é chamada de fração de gel.

### 3.3.6 Capacidade de Troca Iônica (“Ion exchange capacity” – IEC)

A capacidade de troca iônica (IEC) expressa a quantidade de íons que podem ser trocados por unidade de massa ou de volume de polímero. O conteúdo iônico é caracterizado pela relação entre o número de equivalentes-grama do condutor iônico e a massa de polímero seco, expresso como peso equivalente (“equivalent weight” – EW) com unidades de grama de polímero por equivalente ( $\text{g.eq.}^{-1}$ ). A capacidade de troca iônica é a expressão inversa do EW, com unidades convertidas normalmente para miliequivalentes por grama de polímero seco ( $\text{meq.g}^{-1}$  ou  $\text{mmol.g}^{-1}$ ). A Capacidade de Troca Iônica é uma característica dos polímeros utilizados na confecção de membranas trocadoras de prótons e não das membranas. Apesar disso, a medida da IEC pode ser influenciada pelas características da membrana, como por exemplo, espessura e grau de inchamento, que podem dificultar, ou mesmo isolar sítios trocadores, influenciando no resultado medido.

A medida da Capacidade de Troca Iônica de um polímero é considerada uma medida preditiva da sua eficiência para a condução protônica em sistemas funcionais. Em geral, altos valores de IEC indicam um polímero com alta capacidade para trocar íons, o que significa que tal polímero possui um elevado número de sítios ativos, não bloqueados. Nos polímeros utilizados para a produção de PEMs para células a combustível do tipo PEMFC, geralmente a condutividade é resultado da sulfonação das cadeias poliméricas. A condutividade final da membrana, porém, não será dada pela proporção de grupos sulfônicos adicionados ao polímero, mas sim pela proporção de grupos sulfônicos ativos, ou seja, aqueles grupos que estão em contato com um poro comunicante hidrofílico, podendo dissociar-se. Grupos sulfônicos não ativos seriam aqueles bloqueados, enclausurados em “clusters” hidrofóbicos formados pelo esqueleto polimérico (“backbone”) e sem comunicação com os poros preenchidos com água, onde se daria a dissociação do grupamento ácido sulfônico. Altos valores de IEC são indicativos de que tal polímero, quando produzido na forma de uma

---

membrana e montado em uma célula a combustível, poderá produzir uma condutividade protônica satisfatória em condições operacionais específicas.

### **3.3.7 Absorção de umidade e inchamento (“swelling”)**

A absorção de umidade pelo polímero é essencial para a manutenção da condutividade protônica através da membrana ionomérica. Ambos os modelos descritos na literatura para o mecanismo de transporte protônico através da membrana polimérica são dependentes da umidade. No mecanismo de difusão veicular, a presença de umidade é essencial para a solvatação do íon hidrogênio, enquanto no mecanismo de difusão estrutural a presença de clusters de umidade é condicionante para a concatenação das reações de formação e clivagem de ligações de hidrogênio através da membrana.

A umidade é essencial para a manutenção da condutividade protônica, porém, paradoxalmente, o seu excesso é prejudicial tanto para as propriedades mecânicas quanto para a condutividade protônica da membrana. No primeiro caso, uma absorção de umidade pelo polímero em proporções elevadas pode causar o inchamento do polímero (“swelling”), com graus de inchamento de até 200%, prejudicando as propriedades mecânicas da membrana. Além disso, em sistemas de operação intermitente, nos quais a membrana é exposta a uma situação cíclica de inchamento e contração, uma vez que a exposição da membrana a umidade ocorre somente durante o funcionamento, a membrana pode sofrer fadiga e fragilização.

No segundo caso, uma absorção de umidade em elevadas proporções pelo polímero pode causar uma “diluição” dos sítios ácidos de transporte protônico da membrana, reduzindo a eficiência de ambos os mecanismos de transporte. Além disso, em sistemas encharcados (“flooded”), a presença de umidade em excesso nos catalisadores e eletrodos pode reduzir a eficiência global de transporte de massa e a eficiência das reações eletroquímicas na interface trifásica.

---

## 4 METODOLOGIA

Os sistemas poliméricos estudados neste trabalho foram obtidos pela reação entre quatro monômeros, em proporções propositalmente variadas, produzindo poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas com diferentes graus de reticulação e sulfonação.

Os monômeros 4,4-isopropilidenedifenol (bisfenol A - BFA), bis(4-clorofenil)sulfona (CFS) e 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA) foram adquiridos diretamente da Sigma-Aldrich, sendo que o monômero CFS foi utilizado tanto na síntese do monômero bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS) quanto na síntese dos polímeros, sem nenhum tratamento ou purificação adicional. Os demais reagentes empregados nas sínteses e nos ensaios de caracterização foram utilizados na condição em que foram recebidos, sem qualquer tratamento ou purificação adicional.

### 4.1 Síntese e caracterização dos monômeros

#### 4.1.1 Caracterização dos monômeros BFA, CFS e ABFA

Os monômeros CFS, BFA e ABFA foram submetidos à análise de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio. O equipamento utilizado foi um Thermo Nicolet FTIR NEXUS 470, com detector de DTGS (sulfonato de glicerina trideuterada) e divisor de feixe (“beamsplitter”) de KBr. Para a caracterização dos monômeros CFS, BFA e ABFA foi empregada a técnica de refletância total atenuada (ATR) sobre cristal de germânio (Ge), resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans, em uma faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 675  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram tratados pelo software Nicolet OMNIC v.8.2, com a correção da linha de base e normalização.

Os monômeros foram também analisados via Termogravimetria (TG). O equipamento utilizado foi um TGA-50 da Shimadzu, sendo utilizado o seguinte procedimento: as amostras de cerca de 10 mg foram posicionadas em cadinhos de platina e aquecidas entre 25 °C e 800 °C com razão de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> até 800 °C.

Adicionalmente, o monômero ABFA foi analisado pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para avaliação do seu grau de pureza, em relação ao grau de pureza relatado pelo fornecedor do material – 85% m/m. O monômero ABFA adquirido junto a Aldrich foi analisado por meio de cromatografia líquida com detecção por UV. A amostra foi preparada na forma de uma solução com metanol na concentração aproximada de  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ , diluindo cerca de 2,5 mg de material em um balão volumétrico de 5 mL com metanol. A análise foi realizada com a injeção automática de  $1 \text{ }\mu\text{L}$  de amostra em um equipamento Thermo Finnigan modelo Surveyor, utilizando uma coluna analítica ACE 5 C-18 de fase reversa (250 mm x 4,6 mm ID, partículas esféricas  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ) e pré-coluna ACE 5 C-18, estabilizadas à temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como fase móvel foi utilizado um gradiente linear com vazão de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  entre 0 e 10 minutos, partindo de 90%v/v de metanol e 10% v/v água no tempo zero e terminando com 100% v/v de metanol no tempo 10 minutos. A detecção dos picos foi realizada com um detector UV-Visível Thermo Finnigan com arranjo de diodos (PDA). As amostras foram escaneadas entre 190 nm e 320 nm com intervalo de 1 nm para determinação da absorbância máxima dos picos em eluição e a aquisição analítica de sinal foi realizada com detector ajustado a 275 nm. Para o cromatograma assim obtido os seguintes parâmetros foram calculados: (i) tempo de retenção da substância, dado como o tempo em minutos necessário para que o pico do analito alcançasse o máximo de sinal no detector, após a sua introdução na coluna cromatográfica e (ii) a proporção em massa das substâncias na mistura injetada, dada pela normalização da área sobre os 10 picos mais representativos do cromatograma.

#### **4.1.2 Síntese do bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS)**

A síntese do SCFS foi baseada no trabalho de Sankir e colaboradores (2006), que descreveu o processo de síntese do SCFS a partir da sulfonação do CFS. O CFS e ácido sulfúrico fumegante ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ) a 20% m/m, na proporção molar de 1:3,3, foram adicionados a um balão de fundo chato de 500 mL com de saída lateral para termômetro. O conjunto foi montado sobre uma chapa aquecedora com agitação magnética, acoplado a um condensador de bolas e a um termômetro de mercúrio com escala entre  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , e purgado com nitrogênio 4.5 para a remoção do oxigênio por cerca de cinco minutos antes do início da reação. O sistema foi mantido à temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  com agitação por seis horas.

---

O produto da reação foi transferido para um béquer de 500 mL e solubilizado em 100 g de água gelada ( $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Quando a temperatura da mistura atingiu  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cerca de 25 g de cloreto de sódio foram adicionados e solubilizados sob agitação vigorosa. Após o resfriamento da mistura, o produto foi filtrado sob vácuo em funil de Buchner com papel de filtro faixa preta.

O sólido obtido foi solubilizado em 100 g água gelada e a solução teve o seu pH corrigido para 7 com solução de hidróxido de sódio a  $10\text{ mol.L}^{-1}$ . Novamente 25 g cloreto de sódio foram adicionados à solução e a mistura foi filtrada à temperatura ambiente seguindo as mesmas condições. Finalmente o produto foi seco sob vácuo por 48 horas a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Após a síntese, uma amostra representativa do produto foi coletada e analisada comparativamente ao seu precursor por meio das técnicas de FTIR, DSC e TG, para a verificação da ocorrência da reação.

Para análise por FTIR, o equipamento utilizado foi um Thermo Nicolet FTIR NEXUS 470, com detector de DTGS (Sulfonato de glicerina trideuterada) e divisor de feixe (“beamsplitter”) de KBr. Foi empregada a técnica de refletância total atenuada (ATR) sobre cristal de germânio (Ge), resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 64 scans, em uma faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $675\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram tratados pelo software Nicolet OMNIC v.8.2, com a correção da linha de base e normalização.

A análise por TG foi executada em equipamento TGA-50 fornecido pela Shimadzu; para tanto foi utilizado o seguinte procedimento: as amostras de cerca de 10 mg foram posicionadas em cadinhos de platina e aquecidas entre  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  com razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de  $50\text{ mL.min}^{-1}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para a análise em DSC foram utilizados dois cadinhos de alumínio selados e idênticos, sendo um vazio como referência e o outro contendo a amostra de cerca de 10 mg. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de  $50\text{ mL.min}^{-1}$  e rampa de aquecimento linear de  $20\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  entre a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 4.2 Sínteses dos polímeros e membranas

### 4.2.1 Síntese da série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis

As reações de polimerização foram conduzidas em solução de N-metil-2-pirrolidinona (NMP), na presença de carbonato de potássio anidro ( $K_2CO_3$ ), em reator Mettler Toledo modelo Optimax™ 1001 (Serial #: B141331861 / Firmware: 5.2.2.0). A reação foi conduzida em frasco reator de 250 mL em vidro borossilicato, em atmosfera inerte com nitrogênio 4.5 durante todo o procedimento de síntese, contando ainda com controlador de temperatura em liga C-22 com 300 mm de comprimento e agitação mecânica a 150 rpm, com elemento em hélice descendente de 4 lâminas inclinadas a 45°. As misturas foram aquecidas a 140 °C por 4 horas, seguidas de um aumento de temperatura para 170 °C por 48 horas adicionais, quando a solução se torna viscosa com coloração variando de âmbar a castanho. Na Figura 33 é apresentada uma foto do “hardware” empregado na síntese de todos os polímeros.



Figura 33: Reator Mettler Toledo modelo OptiMax 1001.

Após resfriada à temperatura ambiente, a solução foi diluída com N-N'-dimetilacetamida (DMAc) e filtrada para a remoção dos cristais de sal. Da solução filtrada, o polímero é precipitado, lavado com água para a remoção do sal em excesso e seco a 120 °C por 24 horas.

Os polímeros assim obtidos foram analisados por FTIR em equipamento Thermo Nicolet FTIR NEXUS 470, com detector de DTGS (Sulfonato de glicerina trideuterada) e divisor de

---

feixe (“beamsplitter”) de KBr. Foi empregada a técnica de transmissão em pastilha prensada de KBr, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 64 scans, em uma faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $675\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram tratados pelo software Nicolet OMNIC v.8.2, com a correção da linha de base e normalização.

A análise por DSC foi realizada utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo DSC- Q20. Para a análise foram utilizados dois cadinhos de alumínio selados e idênticos, sendo um vazio como referência e o outro contendo a amostra de cerca de 10 mg. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e rampa de aquecimento linear de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  inicialmente de  $25^\circ\text{C}$  até  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida de resfriamento natural até a temperatura ambiente, para a remoção da história térmica do material, e um novo aquecimento com rampa linear de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $25^\circ\text{C}$  até  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Termogravimetria foi realizada em um equipamento SDT modelo Q600 da TA Instruments. Para a análise utilizou-se um cadinho de alumina contendo cerca de 10 mg de amostra. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e rampa de aquecimento linear de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  até  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.2.2 Preparação das membranas**

As membranas não reticuladas foram preparadas por meio da secagem (“casting”) de solução a 10% m/m do polímero em DMAc. As membranas foram secas, inicialmente, a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, e depois secas à vácuo, a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por mais 12 horas.

As membranas reticuladas foram preparadas por “casting” da solução a 10% m/m do polímero em DMAc com 3% m/m de peróxido de benzoíla (BPO). As membranas foram secas, inicialmente, a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, e depois secas a vácuo, a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por mais 12 horas.

As membranas foram convertidas à forma ácida pela imersão em solução  $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido sulfúrico em ebulição por 2 horas, seguida de tratamento em água deionizada em ebulição por mais 24 horas e secagem sob vácuo a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas.

O esquema reacional completo para a síntese das poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis é apresentado na Figura 34.

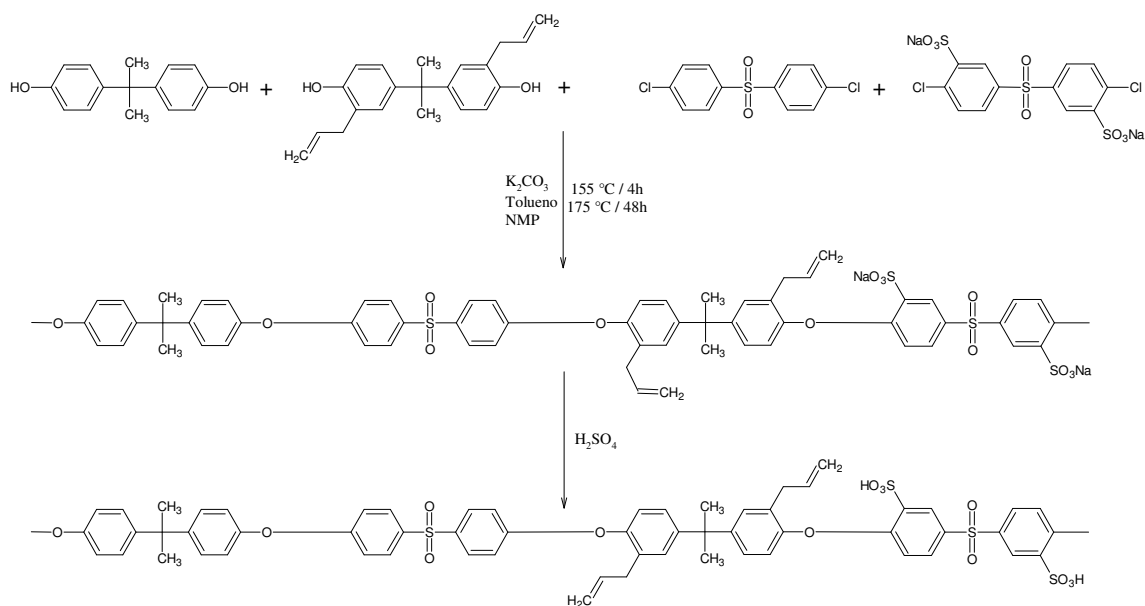


Figura 34: Esquema reacional para a síntese da poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável.

As membranas preparadas segundo o procedimento acima foram caracterizadas pelas técnicas de FTIR, DSC e TG, seguindo os mesmos parâmetros descritos para a análise dos polímeros e, por fim, as características de desempenho foram avaliadas quanto a fração de gel, capacidade de troca iônica, absorção de umidade e inchamento.

A fração de gel das membranas reticuladas foi medida por meio da determinação da razão das massas de polímero antes e após a realização de extração com solvente apropriado para a remoção da fração solúvel. A porção insolúvel de polímero é caracterizada como a massa de material reticulado, denominada fração de gel. Inicialmente as membranas foram secas a 120 °C sob vácuo por 1 hora. Após secas, cerca de 0,1 g de cada membrana foi posicionado em um envelope de aço inox, previamente lavado, seco e pesado, e pesado para se obter o seu peso inicial. As amostras foram inseridas em extrator Soxhlet para extração com água deionizada em refluxo por 24 horas. Após este período, os envelopes contendo os polímeros extraídos foram retirados e secos em estufa à 120 °C por 2 horas sob vácuo. A fração de gel foi determinada segundo a equação 11 :

$$FG = \frac{m_{inicial} - m_e}{m_{final} - m_e} \cdot 100\% \quad (\text{eq. 11})$$

Na qual  $m_e$  é a massa dos envelopes secos e  $m_{inicial}$  e  $m_{final}$  representam, respectivamente, as massas dos envelopes contendo os polímeros antes e após a realização do procedimento de extração.

A capacidade de troca iônica teórica da membrana foi estimada com base nos valores teóricos de IEC para o polímero sintetizado, dado como a razão mássica entre o ácido sulfônico presente no monômero sulfonado e o total dos monômeros sulfonados e não sulfonados. O IEC é calculado a partir da estimativa do número de grupos ácidos sulfônicos por unidade de massa de polímero. O valor de IEC real foi determinado analiticamente via método clássico de titulação, adotando como referência os métodos descritos na literatura. Inicialmente, uma massa já conhecida de membrana na forma ácida foi imersa em 50 mL de solução de NaCl 1 mol.L<sup>-1</sup> por 24 horas, para substituir os prótons dos grupos ácidos sulfônicos do polímero pelos íons sódio da solução. Os prótons trocados e liberados na solução foram, então, titulados com solução de NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando-se fenolftaleína como indicador. O número de moles de prótons titulados é considerado como igual ao número de moles de grupos ácido sulfônico no polímero e o IEC calculado com relação à massa inicial de polímero (BI *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2010). O IEC medido foi calculado a partir da seguinte equação:

$$IEC = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{M_{memb.}} \cdot 100\% \quad (\text{eq. 12})$$

Na qual  $C_{NaOH}$  e  $V_{NaOH}$  representam, respectivamente, a concentração e o volume de solução de NaOH gasto na titulação e  $M_{memb.}$  é a massa da amostra de membrana seca.

A absorção de umidade pelas membranas reticuladas foi medida segundo o seguinte procedimento: amostras da membrana foram secas a 120 °C sob vácuo por 1 hora e pesadas para se obter a sua massa seca ( $M_{seca}$ ). As amostras foram, então, imersas em água deionizada na temperatura indicada, por 2 horas. Após este período, foram retiradas e secas com um papel absorvente, para retirar o excesso de umidade da superfície, e pesadas novamente para se obter a sua massa úmida ( $M_{úmida}$ ). A absorção de umidade foi determinada como o aumento de massa percentual da membrana umidificada em relação à membrana seca, a uma dada

---

temperatura, conforme a equação 13 . As medidas de absorção de umidade foram realizadas nas temperaturas de 35 °C, 60 °C e 85 °C.

$$W = \frac{M_{umido} - M_{seco}}{M_{seco}} \quad (\text{eq. 13})$$

Na qual  $M_{seca}$  e  $M_{umida}$  são, respectivamente, a massa das membranas antes e após estabilização em água deionizada. Ambas medidas foram realizadas utilizando-se as membranas na forma ácida.

O inchamento do material, antes e após absorção de umidade, foi determinada diretamente como a média de duas medidas consecutivas, obtidas com picnômetro de vidro de 25 mL. A técnica de picnometria é normalmente utilizada para a determinação da densidade absoluta de corpos sólidos, e tem, portanto, o volume da amostra como um dado de saída. O ensaio baseia-se na medida das massas do picnômetro vazio e com a amostra, e do picnômetro cheio com água com e sem a amostra. Por meio destas medidas, pode-se determinar o volume real do picnômetro, valendo-se da densidade da água a uma dada temperatura, e o volume da amostra, dado pela diferença de volume de água entre as medidas no picnômetro com água, com e sem a amostra. Realizaram-se os ensaios antes e após imersão em água nas temperaturas indicadas e o inchamento da membrana foi determinado como o aumento percentual tridimensional da membrana umidificada em relação à membrana seca.

#### 4.2.3 Escolha e nomenclatura dos sistemas sintetizados

Por meio da análise do mecanismo das reações de substituição nucleofílica, fica claro que os monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e os sulfônicos (SCFS e CFS) são alternadamente incorporados à cadeia polimérica durante a etapa de propagação da reação de polimerização por etapas. Isto ocorre porque a etapa de crescimento do processo de polimerização empregado ocorre por meio de um mecanismo de substituição nucleofílica, no qual os compostos fenólicos, depois de ionizados e tendo liberado o íon  $H^+$  no meio reacional, atacam o átomo de carbono com carga parcial positiva ligado ao átomo de cloro dos monômeros sulfônicos. O átomo de cloro será substituído e eliminado na forma de íon cloreto, que se combina com o íon  $H^+$ , produzindo ácido clorídrico livre, em um processo de condensação.

Com isso, para que o número de pontos de reação com cada grupo funcional seja igual, a proporção dos monômeros deve ser tal que, a soma molar de ABFA + BFA seja igual à soma molar de SCFS + CFS.

Com base na estequiometria, os sistemas sintetizados foram escolhidos respeitando a proporção de monômeros fenólicos e sulfônicos. Os diferentes graus de sulfonação e graus de reticulação dos polímeros podem ser variados conforme o desejado, por meio da variação da proporção dos monômeros ABFA e SCFS, respectivamente, contrabalanceado pelos seus respectivos homólogos. De acordo com os critérios acima, nove sistemas foram selecionados para síntese e são apresentados na Tabela 4 .

Tabela 4: Relação molar dos quatro monômeros utilizados nas sínteses das poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis.

	BFA (mmol)	ABFA (mmol)	CFS (mmol)	SCFS (mmol)
	BFA + ABFA = 100mmol		CFS + SCFS = 100mmol	
A75-S75-(R/NR)	25	75	25	75
A75-S50-(R/NR)	25	75	50	50
A75-S25-(R/NR)	25	75	75	25
A50-S75-(R/NR)	50	50	25	75
A50-S50-(R/NR)	50	50	50	50
A50-S25-(R/NR)	50	50	75	25
A25-S75-(R/NR)	75	25	25	75
A25-S50-(R/NR)	75	25	50	50
A25-S25-(R/NR)	75	25	75	25

O critério utilizado para a denominação dos materiais sintetizados é baseado no monômero funcionalizado para a reticulação (ABFA) e no monômero sulfonado (SCFS), representados respectivamente pelas letras “A” e “S”, seguidos das respectivas razões molares parciais. Adicionalmente os índices R e NR, foram utilizados para distinguir entre os sistemas reticulados e não reticulados, respectivamente. Por fim, os sufixos “Ac” e “Na” foram utilizados para a identificação dos sistemas poliméricos nas suas formas ácida e salina, respectivamente. Assim, por exemplo, o sistema A50-S75-R-Ac, representa um polímero reticulado e na forma ácida, que foi sintetizado a partir de uma mistura 50% molar parcial de

monômeros fenólicos funcionalizados (50% ABFA) e 75% molar parcial de monômeros sulfônicos (75% SCFS).

A diagramação em um plano cartesiano dos sistemas escolhidos para síntese, conforme ilustrado na Figura 35, mostra a representatividade dos materiais pretendidos diante das diferentes matrizes composicionais possíveis, a partir das razões molares dos monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS). Estas escolhas permitirão avaliar as propriedades principais dos polímeros sintetizados e o efeito dos graus de sulfonação e reticulação sobre essas propriedades.

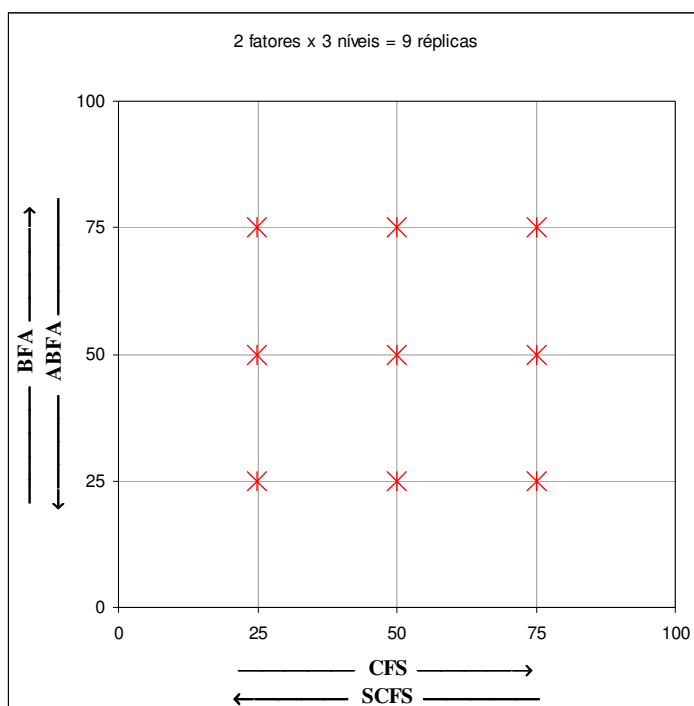


Figura 35: Plano cartesiano, contendo a razão molar dos monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos monômeros

#### 5.1.1 Caracterização do bisfenol-A

A estrutura do BFA adquirido da Aldrich foi confirmada pela análise espectroscópica via FTIR, conforme mostrado na Figura 36, por meio da observação das suas bandas características:  $3349\text{ cm}^{-1}$  (v OH com ligações de hidrogênio),  $1598\text{ cm}^{-1}$  e  $1509\text{ cm}^{-1}$  (vibrações características do esqueleto do anel aromático),  $1238\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  (v -C-O),  $1177\text{ cm}^{-1}$  (deformação do esqueleto  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ),  $827\text{ cm}^{-1}$  (-CH fora do plano; anel aromático dissustituído na posição -para) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994).

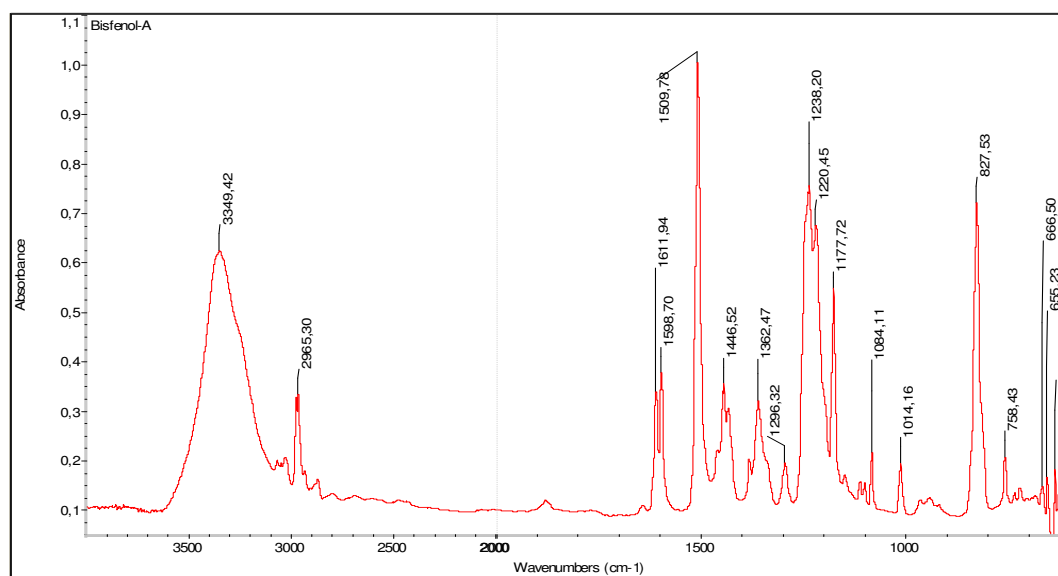


Figura 36: Espectro de infravermelho para o BFA.

A curva termogravimétrica obtida para o BFA é apresentada na Figura 37, caracterizada por uma única perda de massa, com temperatura de máxima degradação de  $267\text{ }^{\circ}\text{C}$ , representando 95% m/m do material.

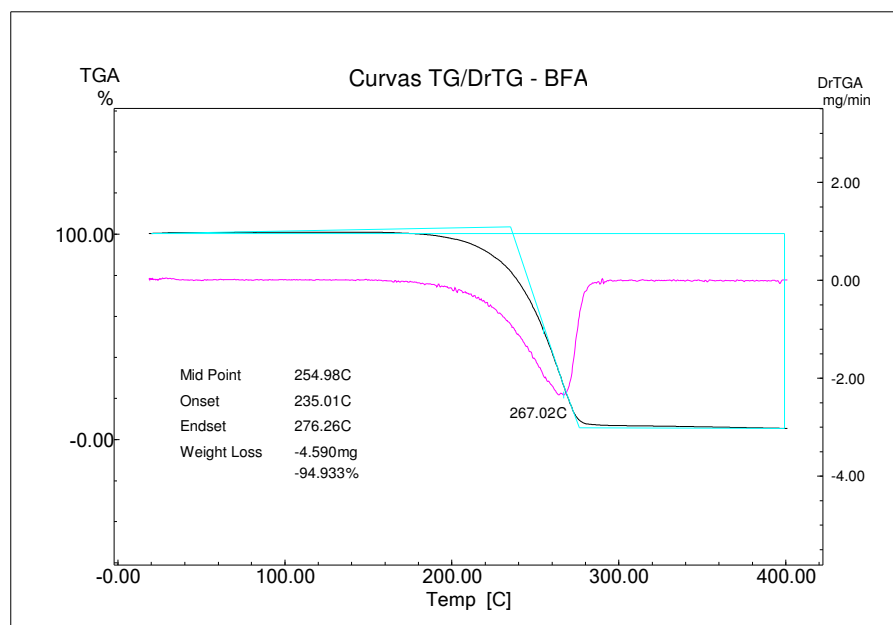


Figura 37: Curva termogravimétrica para o BFA adquirido junto Aldrich.

### 5.1.2 Caracterização do 2,2'-dialilbisfenol A

Por meio da análise espectroscópica via FTIR, a estrutura do ABFA foi confirmada pela observação das suas bandas características:  $3445\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  -OH com ligações de hidrogênio),  $1608\text{ cm}^{-1}$  e  $1502\text{ cm}^{-1}$  (vibrações características do esqueleto do anel aromático),  $1260\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O),  $1198\text{ cm}^{-1}$  e  $1117\text{ cm}^{-1}$  (deformação do esqueleto  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ),  $996\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  =CH<sub>2</sub> fora do plano),  $912\text{ cm}^{-1}$  e  $819\text{ cm}^{-1}$  (-CH fora do plano; anel aromático trissubstituído nas posições -meta e -para) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994). O espectro no infravermelho para o ABFA é apresentado na Figura 38.

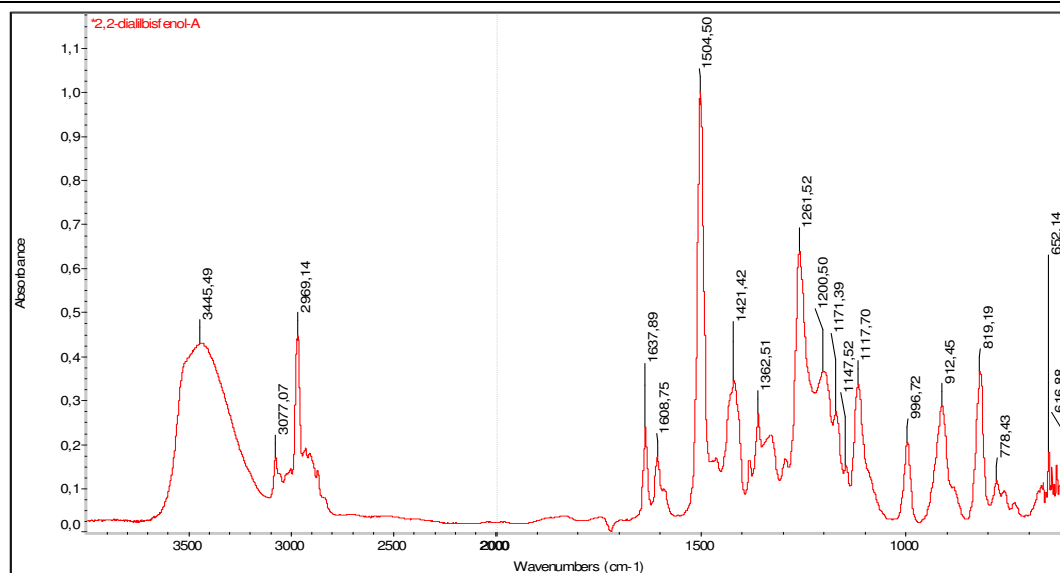


Figura 38: Espectro de infravermelho para o ABFA.

A curva termogravimétrica para o ABFA é apresentada na Figura 39. Ela é caracterizada por três perdas de massa, com temperaturas de máxima degradação iguais a aproximadamente 252 °C, 403 °C e 545 °C. A perda de massa total do composto foi de 97%.

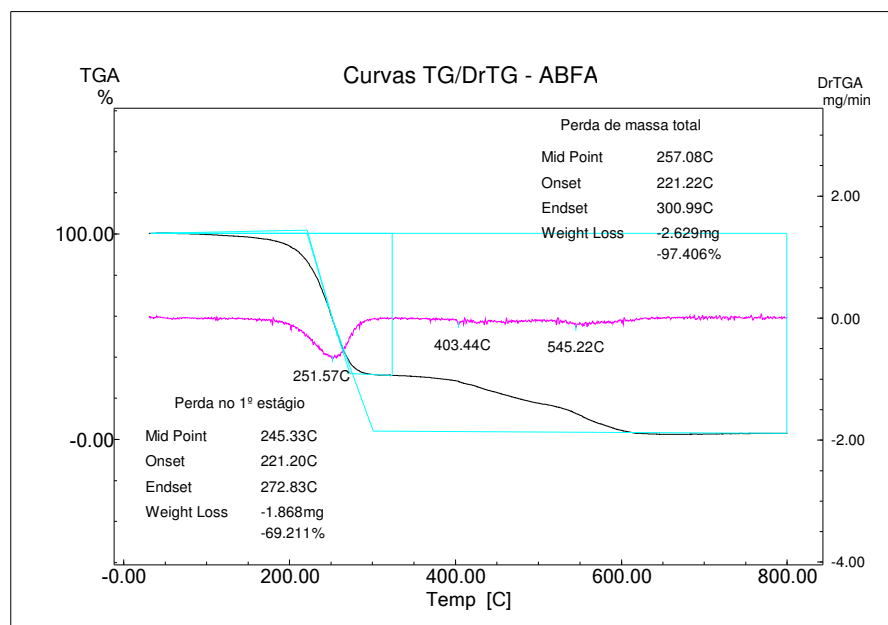


Figura 39: Curva termogravimétrica para o ABFA adquirido junto a Aldrich.

Uma vez que se esperava utilizar o produto adquirido junto à Aldrich diretamente na síntese dos polímeros, sem nenhum tratamento ou purificação prévia, e sabendo da baixa pureza

declarada pelo fabricante (85% m/m), o produto foi analisado pela técnica de HPLC com detecção por UV. O cromatograma obtido é apresentado na Figura 40.

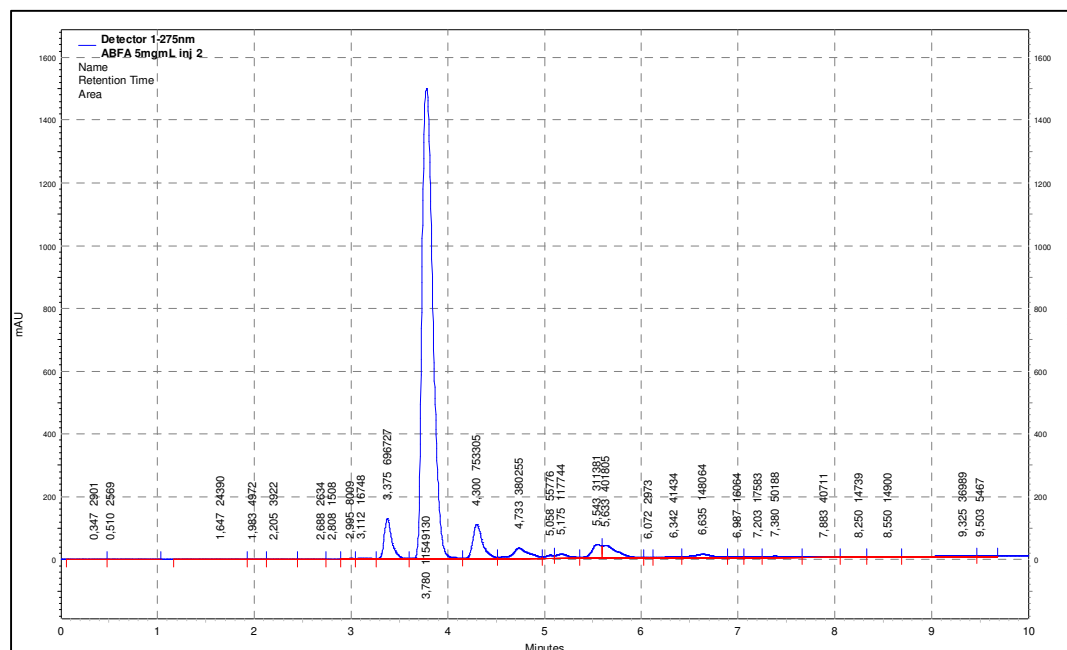


Figura 40: Cromatograma obtido por HPLC da solução contendo  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de ABFA comercial.

O cromatograma obtido mostra que o produto adquirido não pode ser considerado puro e, portanto, sugere que o reagente seja inadequado para a síntese. Assim, procedeu-se a análise semi-quantitativa dos teores dos contaminantes da amostra, por meio da integração direta dos 10 picos mais intensos, seguida de normalização da área. Os tempos de retenção e a identificação deduzida dos compostos são apresentados na Tabela 5. A inferência acerca da identificação dos compostos foi feita com base na rota de síntese do ABFA e nos possíveis subprodutos das reações de obtenção de éter e de rearranjo de Claisen. Este processo de rearranjo se utiliza de um tratamento térmico do composto 2,2-bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE). Este composto, quando aquecido a temperaturas da ordem de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , sofre um rearranjo da sua estrutura por meio de um processo denominado Rearranjo de Claisen. Este processo, porém, é de difícil controle e os produtos obtidos por este método, via de regra, são impuros devido à presença seja de produtos da decomposição térmica do ABFA – já que este é um composto termossensível – seja de compostos intermediários, cujo processo de rearranjo não fora completo (SOUZA *et al.*, 2012; SOUZA, 2010). A sequência de isomerização identificada como o processo de rearranjo de Claisen termicamente iniciado para o composto BFAAE produzindo o ABFA é apresentada na Figura 41.

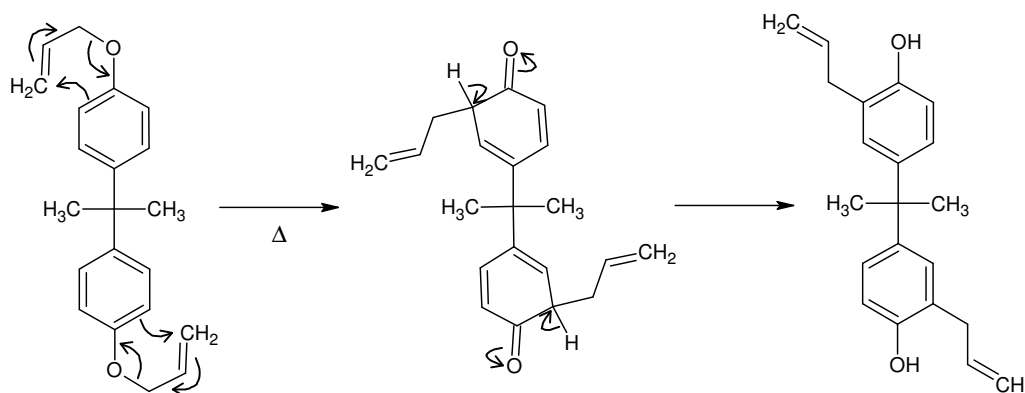


Figura 41: Mecanismo de transferência do rearranjo de Claisen para a obtenção do ABFA a partir do BFAAE (SOUZA *et al.*, 2012; SOUZA, 2010).

Um dos possíveis subprodutos desse processo seria o composto o 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, ou seja o intermediário entre o BFA e o BFAAE em que apenas um grupo fenólico reagiu formando o éter desejado, caracterizado no tempo de retenção 4,3 minutos. O composto com RT igual a 3,37 minutos foi identificado como o 2,2(3-alil-4-fenil,4-fenil)propano, dado pelo rearranjo e isomerização do composto 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, cujo tempo de retenção é igual a 4,3 minutos.

Tabela 5: Resultados obtidos integração do cromatograma para a amostra de ABFA, normalizado pela área dos 10 picos mais intensos (SOUZA, 2010).

Pico #	Tempo de retenção (min.)	Nome do composto	Área (adimensional)	Área normalizada (%)
1	3,375	2,2(3-alil-4-fenil,4-fenil)propano	696727	4,82
2	3,78	2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA)	11549130	79,85
3	4,3	2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano	753305	5,21
4	4,733	-	380255	2,63
5	5,058	-	55776	0,39
6	5,175	-	117744	0,81
7	5,543	-	311381	2,15
8	5,633	-	401805	2,78
9	6,635	-	148064	1,02
10	7,38	-	50188	0,35

O composto denominado 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, cuja estrutura é apresentada na Figura 42, possui apenas uma estrutura fenólica, sendo a outra extremidade da molécula ocupada pelo éter não rearranjado durante o tratamento térmico. Devido a essa

particularidade, caso esta substância esteja presente no meio reacional, ela pode atuar como um terminador do processo de polimerização, pois, ligando-se à cadeia ainda em crescimento por meio da sua estrutura fenólica ela impediria a propagação da reação. Com isso, a presença deste composto no produto comercial, adquirido junto a Aldrich, sugere que a sua utilização, tal qual fora adquirido, não é viável, pois pode interferir no processo de síntese do polímero e nas suas propriedades finais.

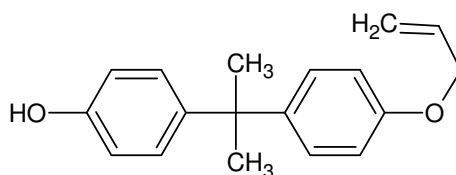


Figura 42: Representação estrutural do composto 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano.

Uma vez que o produto adquirido junto a Aldrich é impuro e, a princípio, inadequado à síntese dos polímeros, surgiu, então, a necessidade de avaliar-se a inclusão de uma etapa de purificação deste produto com o objetivo de obtenção do monômero ABFA com maior pureza. Tal etapa de purificação poderia ser realizada por meio de técnicas cromatográficas preparativas, uma vez que já ficou comprovada a eficiência da técnica em escala analítica para a separação dos compostos presentes na amostra.

### 5.1.3 Caracterização do bis(4-clorofenil)sulfona

A estrutura do CFS adquirido junto à Aldrich foi confirmada por meio da observação das suas bandas características:  $1326\text{ cm}^{-1}$  e  $1156\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{-SO}_2$ ),  $1282\text{ cm}^{-1}$  e  $764\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{-CCl}$ ),  $825\text{ cm}^{-1}$  (-CH fora do plano; anel aromático dissustituído na posição -para) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994), conforme Figura 43.

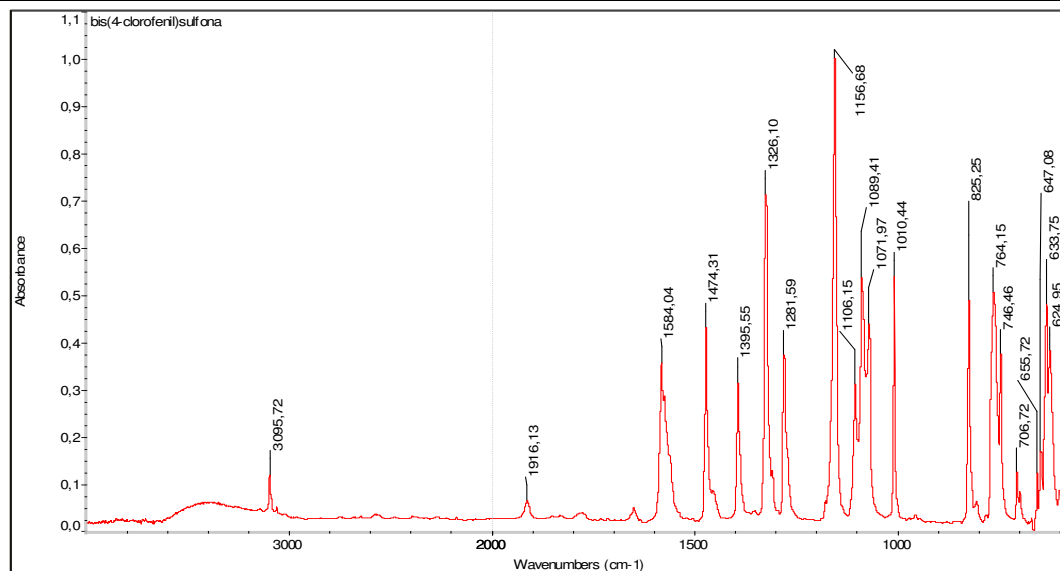


Figura 43: Espectro de infravermelho para o CFS.

A curva termogravimétrica obtida da Termogravimetria do CFS é apresentada na Figura 44. A curva TG do CFS é caracterizada por uma única perda de massa, com temperatura de máxima degradação igual a 278 °C, representando 99% m/m do material.

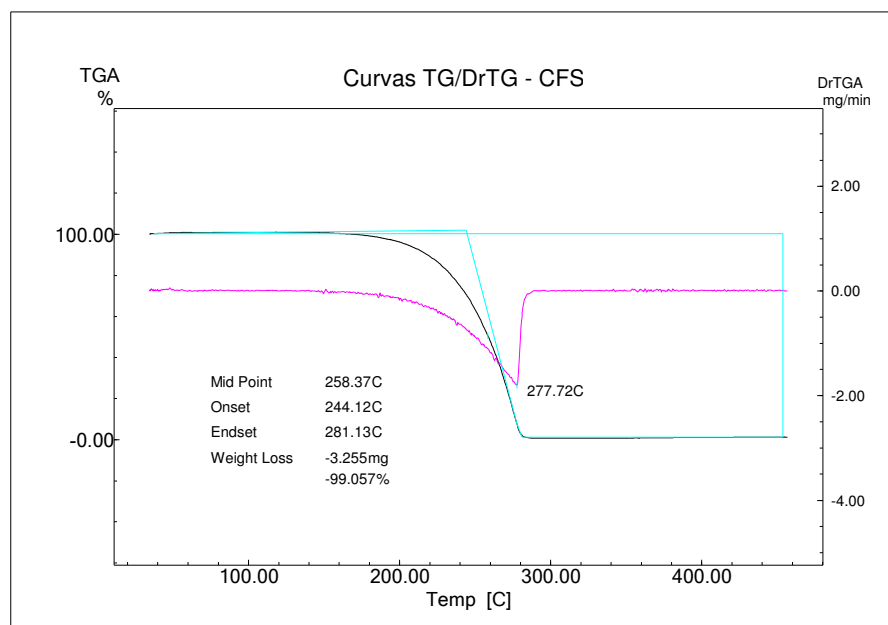


Figura 44: Curva termogravimétrica para o CFS adquirido junto Aldrich.

### 5.1.4 Síntese e caracterização do bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio

A sulfonação do anel aromático da bis(4-clorofenil)sulfona é obtida por meio de um mecanismo de substituição eletrofílica aromática, em que a espécie elétron-receptora  $+SO_3H$  ataca o par de elétrons do anel aromático na sua posição –meta em relação ao grupo sulfônico, eliminando um próton. Conforme mostrado na Figura 45, a reação de substituição eletrofílica é representada no equilíbrio abaixo:

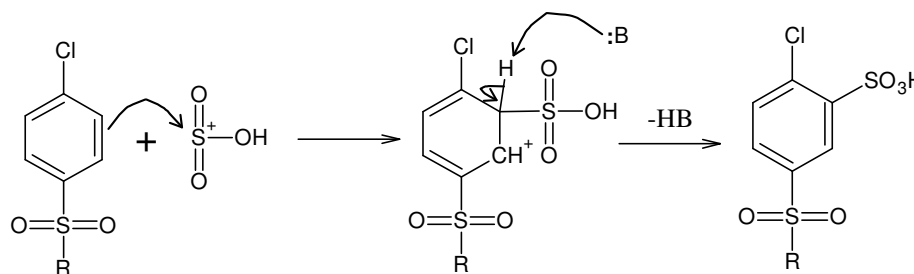


Figura 45: Mecanismo da substituição aromática eletrofílica no processo de sulfonação do anel aromático bis(4-clorofenil)sulfona.

O mesmo resultado poderia ser obtido empregando-se apenas o ácido sulfúrico concentrado como agente de sulfonação, uma vez que o eletrófilo responsável pela substituição eletrofílica no anel aromático é uma das espécies em equilíbrio dinâmico no sistema anidro. A vantagem em se utilizar a solução fumegante fica clara pela análise do sistema em equilíbrio, onde se percebe que o aumento da população do eletrófilo ( $+SO_3H$ ) é bastante favorecido pela presença do  $SO_3$ . O sistema de reações em equilíbrio está mostrado na Figura 46:

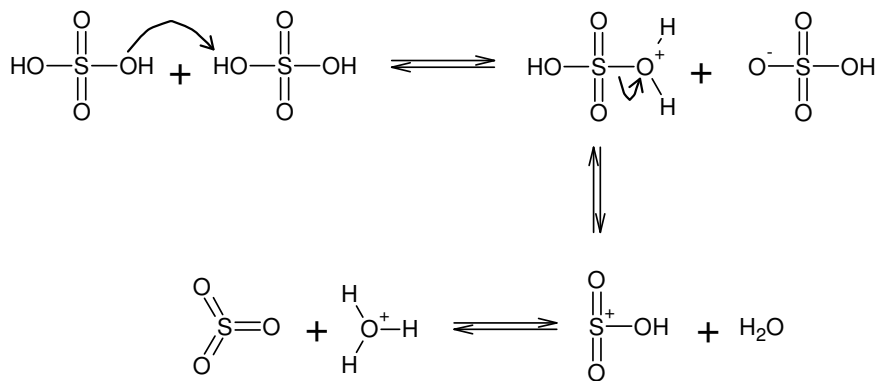


Figura 46: Equilíbrio químico entre  $SO_3$  em  $H_2SO_4$  e favorecimento da formação da espécie  $+SO_3H$ .

A quantidade de SCFS desejada para a síntese futura dos sistemas poliméricos propostos era de 0,17 mol (cerca de 82g). A partir desse valor, as massas necessárias de reagentes foram calculadas com base na estequiometria proposta: 48,3009g de CFS (0,1683 mol) e 222,1600g de ácido sulfúrico fumegante a 20% m/m de SO<sub>3</sub> (0,5549 mol de SO<sub>3</sub>).

A reação de sulfonação do CFS para a formação do SCFS é representada esquematicamente na Figura 47.

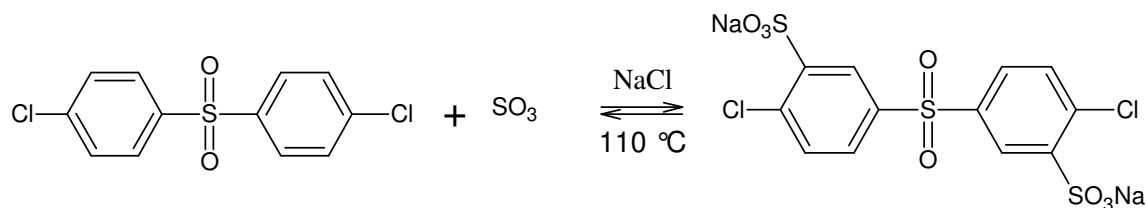


Figura 47: Representação esquemática da síntese do SCFS por meio da sulfonação do CFS.

Seguindo o procedimento descrito na seção 4.1.2, após a mistura dos reagentes no reator, no início da reação, observou-se a formação de coloração rósea na mistura, que se intensificou até 25 minutos, permanecendo com a coloração âmbar até o término do procedimento, conforme ilustrado na Figura 48. O sólido pastoso obtido ao final do procedimento foi filtrado, lavado e seco, obtendo-se uma massa final de 76,6110g (0,1560 mol) de SCFS, com um rendimento molar de 93%.



Figura 48: Estágios do processo de sulfonação do CFS para a obtenção do SCFS. À esquerda é apresentado o reator montado no início da síntese, após a adição dos reagentes e início de aquecimento; ao centro é apresentado o aspecto da mistura reacional após o término da reação; à direita é apresentado o aspecto final do sólido pastoso obtido após a adição de NaCl e antes da última etapa de filtração à vácuo.

A estrutura do produto obtido foi confirmada em análise por FTIR, por meio da observação das bandas características do SCFS:  $1209\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $-\text{SO}_3\text{Na}$ )  $1378\text{ cm}^{-1}$  e  $1171\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $-\text{SO}_2$ ),  $835\text{ cm}^{-1}$  e  $815\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$  fora do plano; anéis aromáticos trissubstituídos nas posições orto e para) e  $693\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $-\text{CCl}$ ) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994), conforme Figura 49.

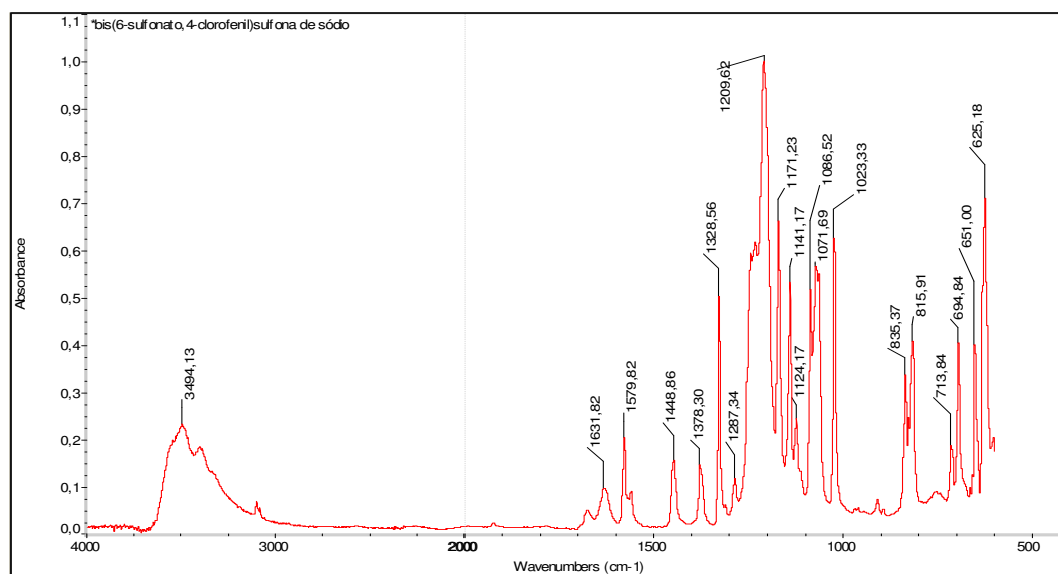


Figura 49: Espectro de infravermelho para o SCFS sintetizado.

A curva TG do SCFS obtido é apresentada na Figura 50. Nota-se a presença de impurezas da ordem de 3,4% m/m, com perda de massa até a temperatura de  $156\text{ }^\circ\text{C}$ . Entre  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $590\text{ }^\circ\text{C}$  observa-se uma segunda perda de massa, composta por dois eventos parcialmente sobrepostos, que correspondem juntos a uma perda de 69% m/m. A esses eventos associa-se a perda do composto SCFS. Após a rampa de aquecimento observa-se um resíduo calcinado de 22% m/m. Este resíduo é caracterizado como NaCl, ou seja, o produto final da decomposição do SCFS, cujo percentual teórico calculado a partir da molécula original seria de 23,8% m/m.

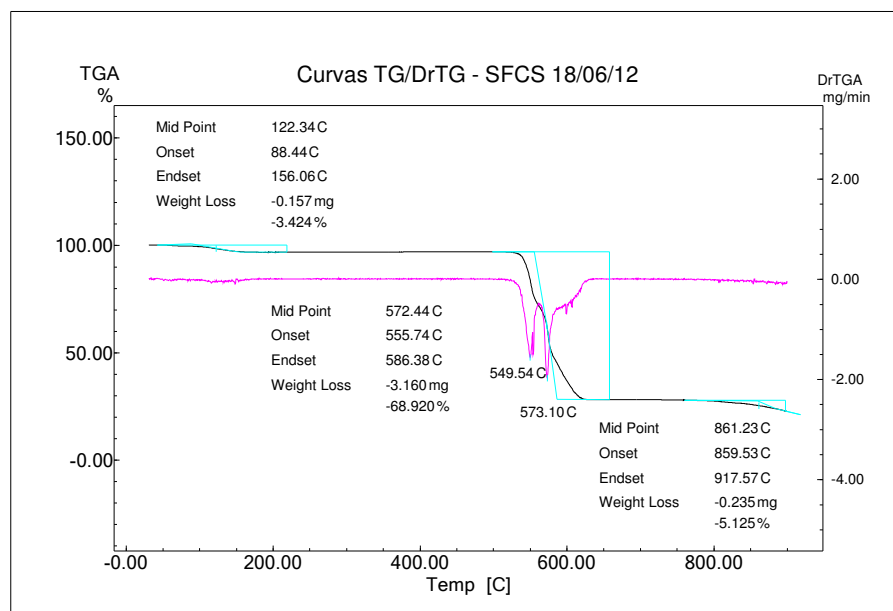


Figura 50: Curva termogravimétrica para o SCFS sintetizado.

Uma visão aproximada da TG do SCFS até a temperatura de 200 °C é apresentada na Figura 51, onde são observadas três perdas de massa com  $T_{\text{onset}}$  de 49 °C, 70 °C e 102 °C. Uma vez que a faixa de perda de massa do CFS foi de 110 °C a 270 °C sugere-se que estes eventos sejam oriundos de absorção de umidade, resultado da elevada higroscopicidade do SCFS.

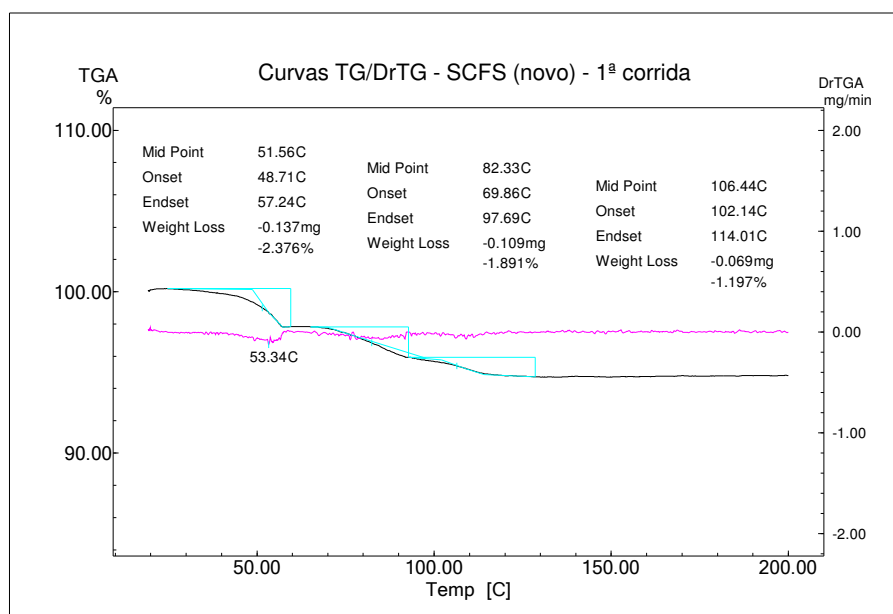


Figura 51: Curva termogravimétrica para o SCFS sintetizado. Em detalhe são apresentadas as perdas de massa observadas a até 200 °C.

A curva DSC para o SCFS é apresentada na Figura 52. Nela observam-se três eventos endotérmicos, caracterizados por  $T_{\text{onset}}$  de 42 °C, 73 °C e 107 °C, em temperaturas coerentes àquelas observadas anteriormente na TG do composto. Visando confirmar a hipótese de que tais eventos estejam relacionados com a evaporação da umidade presente no SCFS, o material, analisado via DSC, foi posteriormente analisado pelas técnicas de FTIR e TG.

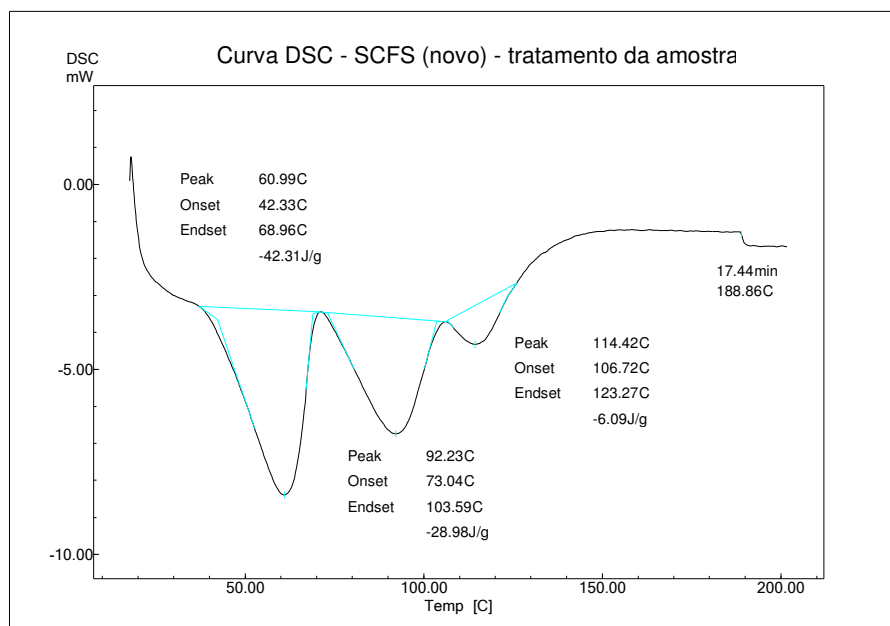


Figura 52: Curva calorimétrica para o SCFS.

A Figura 53 apresenta a sobreposição dos espectros de infravermelho para a amostra de SCFS tal qual obtido na síntese (traço vermelho) e da amostra de SCFS “tratada” no DSC (traço azul). A similaridade dos espectros na região entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  comprova que o aquecimento até  $200\text{ °C}$  não comprometeu a estrutura do SCFS, que possui boa resistência térmica até cerca de  $550\text{ °C}$ , tal qual ilustram as curvas TG. Na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , porém, observa-se a diminuição da banda de absorção de  $\text{-OH}$  na amostra tratada em relação àquela não tratada, corroborando com a hipótese de que o SCFS perde umidade durante a etapa de aquecimento.

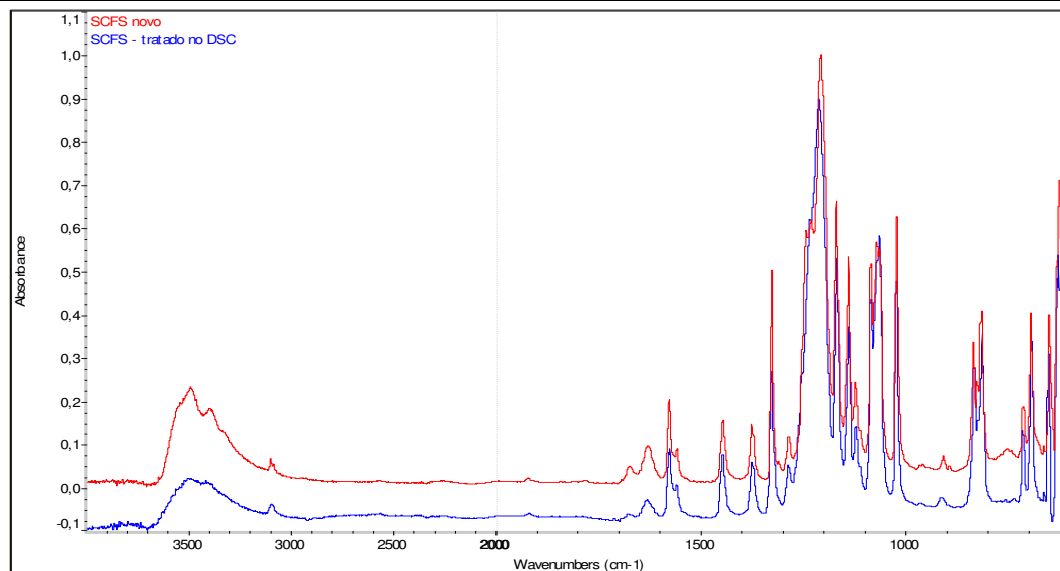


Figura 53: Sobreposição dos espectros de infravermelho da amostra de SCFS tal qual e da amostra de SCFS “tratado” no DSC.

A Figura 54 apresenta a sobreposição das curvas TG da amostra de SCFS tal qual (traço preto) e da amostra de SCFS “tratada” no DSC (traço vermelho). A sobreposição das curvas deixa claro que, após o aquecimento do SFCS, as perdas de massa iniciais, anteriormente presentes na TG, desapareceram. Conclui-se, assim, que a elevada higroscopicidade do SCFS, que mesmo após secagem à vácuo a 120 °C apresentou 3,4% m/m de umidade, requer um tratamento prévio mais severo deste monômero para o seu emprego na síntese dos polímeros.

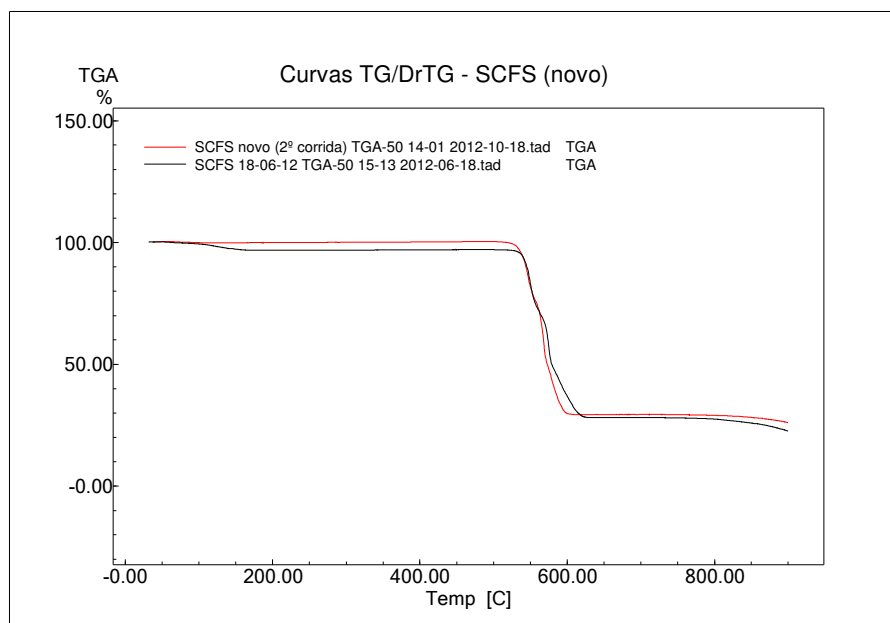


Figura 54: Sobreposição das curvas TG da amostra de SCFS e da amostra de SCFS “tratado” no DSC.

## 5.2 Síntese dos polímeros e membranas

As poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis são sintetizadas via copolimerização direta por meio de uma reação de substituição nucleofílica, conforme ilustrado na Figura 55. Uma substituição nucleofílica é um tipo de reação de substituição na qual um nucleófilo, rico em elétrons, substitui em uma posição eletrófila, pobre em elétrons, de uma molécula. Um nucleófilo pode ser qualquer íon negativo ou molécula neutra que tenha pelo menos um par de elétrons não compartilhados. Quando um nucleófilo reage com um haleto de alquila, o átomo de carbono ligado ao halogênio é atacado, uma vez que este átomo carrega uma carga parcial positiva devido ao efeito eletronegativo do halogênio. A ligação carbono-halogênio sofre heterólise e o par de elétrons não compartilhados do nucleófilo é usado para formar uma nova ligação com o átomo de carbono, enquanto o grupo retirante é eliminado na forma de um íon.

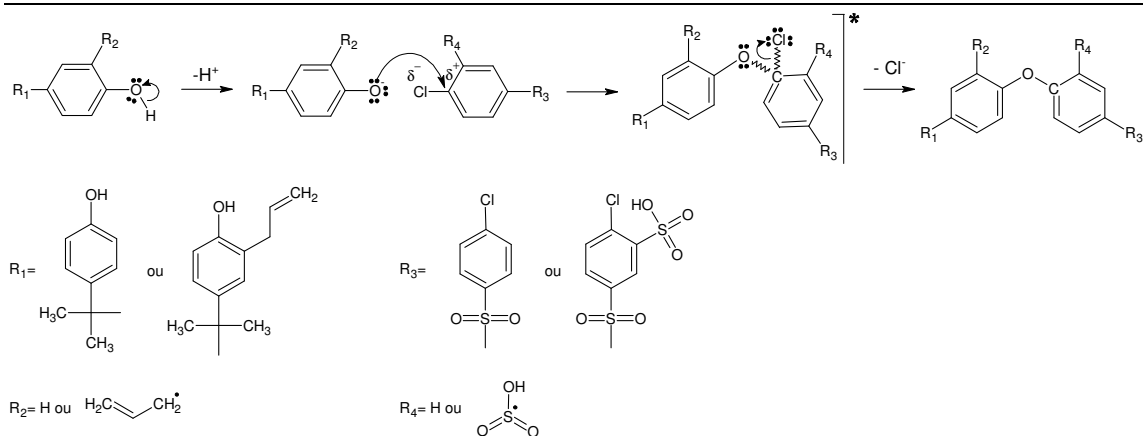


Figura 55: Representação esquemática da reação de substituição aromática nucleofílica.

Por meio da análise do mecanismo das reações de substituição nucleofílicas, fica claro que os monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS) serão alternadamente incorporados a cadeia polimérica durante a etapa de propagação da reação de polimerização. Os compostos fenólicos, seja BFA ou ABFA, tendo ionizado o seu grupo funcional na forma de íon  $H^+$ , atuarão como nucleófilo, atacando os compostos sulfônicos, seja CFS ou SCFS, no carbono aromático ligado ao cloro. O íon cloreto substituído será, portanto eliminado e ligado ao próton anteriormente dissociado do fenol, produzindo ácido clorídrico livre. Desta forma, a presença do carbonato de potássio se mostra relevante nesse contexto devido à sua capacidade de combinar-se ao próton, eliminando gás carbônico e água, produzindo cloreto de potássio como produto e favorecendo o balanço reacional no sentido da formação dos produtos.

### 5.2.1 Sínteses e estudos preliminares

Em uma primeira exploração sobre o processo de síntese de um polímero SPAES com base nos monômeros disponíveis e no monômero sintetizado, realizou-se a síntese de um polímero A50-S50-NR-Na, ou seja, um polímero não reticulado, sintetizado a partir de uma mistura 25% molar parcial de cada monômero, sendo que do total de monômeros fenólicos 50% foi de ABFA e do total de monômeros sulfônicos 50% foi de SCFS.

Para esta primeira síntese, o sistema automatizado de controle do meio reacional, tal qual descrito na seção 4.2.1, não foi utilizado. Ao invés disso, o polímero foi sintetizado utilizando-se o procedimento clássico de bancada com reator de vidro, como pode ser visto na Figura 56. Para tanto foi seguido um procedimento já disponível e bastante consolidado na

---

literatura de referência para a síntese de SPAES (FENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2002): inicialmente, as quantidades de cada monômero, conforme proporção molar escolhida, foram adicionadas a um balão de vidro de 250 mL, dotado de três saídas laterais e boca esmerilhada. Este balão foi equipado com um termômetro de mercúrio com escala entre 0 °C e 300 °C, um condensador e uma tampa de vidro esmerilhada. A seguir, 46 mmol de carbonato de potássio anidro, 110 mL de NMP e cerca de 45 mL de tolueno foram adicionados ao sistema. A função da mistura NMP/tolueno, na proporção mencionada, foi produzir uma mistura azeotrópica com ponto de ebulição igual a 140 °C, assim, a mistura reacional foi aquecida em refluxo por 4 horas a esta temperatura para desidratação do sistema. Após esse período inicial de aquecimento, a temperatura do meio reacional foi lentamente elevada para 175 °C, por meio da remoção controlada do tolueno, através da abertura lateral do balão, tornando assim a mistura de solventes rica em NMP e com a temperatura de ebulição desejada. O sistema foi então mantido sob refluxo a esta temperatura por mais 48 horas, quando a reação foi finalizada e o meio reacional reservado para as etapas subseqüentes.

A partir da razão molar escolhida foram pesadas as seguintes quantidades de cada monômero, com uma estimativa de obtenção de aproximadamente 26,3 g de polímero:

- 4,57 g de BFA (20,00 mmol);
- 6,16 g de ABFA (19,98 mmol);
- 5,74 g de CFS (19,99 mmol);
- 9,83 g de SCFS (20,02 mmol).

Partindo de uma solução amarelo-pálida, esta solução passou a apresentar-se com uma coloração castanho claro após as primeiras 4 horas de aquecimento entre 139 °C e 143 °C. Ao longo das 24 horas seguintes, entre 175 °C e 178 °C, ela tornou-se gradativamente mais escura, terminando a etapa de polimerização, após 48 horas, com uma coloração castanho escuro e viscosidade elevada. A evolução da reação ao longo de todo o processo de síntese é ilustrada na Figura 56. A imagem da esquerda apresenta o início da reação, a imagem central apresenta o aspecto do meio reacional após 4 horas de reação a 140 °C e a imagem da direita o aspecto final da mistura após 48 horas a 175 °C.

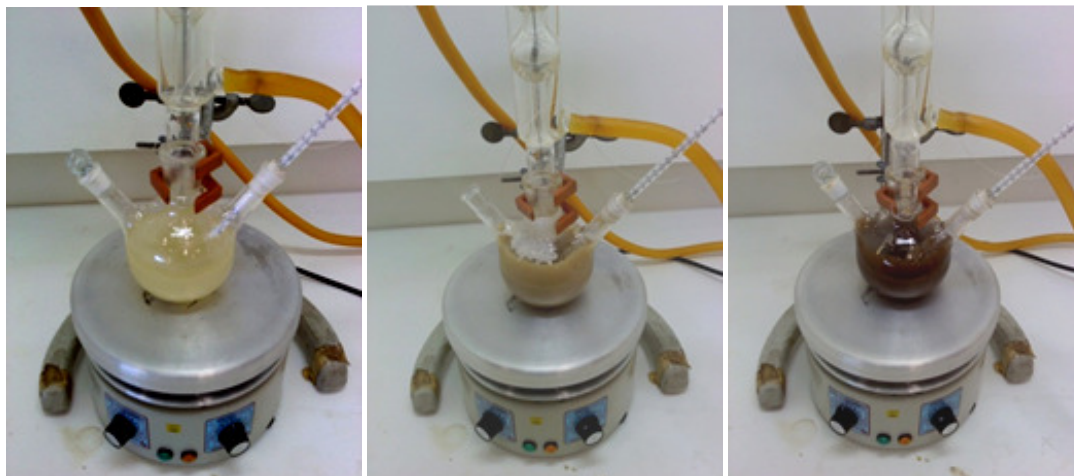


Figura 56: Fotografias do processo do reator de polimerização durante a síntese. A imagem da esquerda representa o início da reação, a imagem central representa o reator após 4 horas de reação a 140 °C e a imagem da direita o aspecto final da mistura após 48 horas a 175 °C.

Conforme o previsto em literatura, após o seu resfriamento, o material tornou-se viscoso e foi diluído com DMAc para ser filtrado e ter o polímero recuperado. O resíduo salino foi lavado diversas vezes com DMAc em excesso e reservado para teste qualitativo posterior. A solução filtrada foi reduzida sob vácuo para a remoção do solvente em excesso e seca em estufa a 120 °C por 12 horas. Após tal procedimento, obteve-se uma massa total de 15,44 g de polímero, com aspecto vítreo e coloração castanho claro, representando um rendimento mássico da ordem de 60%.

Com o intuito de se avaliar a efetividade do procedimento acima descrito, quanto à formação dos polímeros, a presença do íon  $\text{Cl}^-$  foi investigada no sólido filtrado da mistura reacional. Como já discutido, a presença do carbonato de potássio no reator é motivada pela sua capacidade de reação com o íon  $\text{H}^+$  produzido como subproduto da reação, retirando-o do contato com os demais reagentes e produtos, favorecendo, assim, o rendimento da formação dos polímeros. A liberação do íon  $\text{H}^+$ , que é seguida da liberação do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) pelos monômeros sulfônicos, é inerente à reação de polimerização e pode, portanto, ser encarada como um indicador da sua ocorrência. Desta maneira, em ensaio qualitativo com íon prata ( $\text{Ag}^+$ ), um resultado positivo para a presença do íon  $\text{Cl}^-$  no sólido filtrado foi obtido por meio da evidência da precipitação do  $\text{AgCl}_{(s)}$ , sal de cor branca e pouco solúvel em água (Figura 57). A confirmação da presença do íon  $\text{Cl}^-$  no sólido filtrado fornece evidência da ocorrência de reação de condensação segundo o mecanismo proposto, ou seja, entre os grupos  $-\text{CCl}$  e  $-\text{COH}$ , oriundos dos monômeros sulfônicos e fenólicos, respectivamente, para a formação de

éteres aromáticos. Tais dados sugerem a ocorrência de uma reação de polimerização, tal como esperado. A extensão ou o grau de polimerização obtido por este processo, no entanto, não pode ser inferido por meio desta evidência.



Figura 57: Teste qualitativo para presença de íon cloreto no material filtrado oriundo do processo de polimerização.

O rendimento relativamente baixo obtido na síntese deste polímero foi atribuído, sobretudo, à solubilidade do polímero obtido. Segundo o procedimento de síntese utilizado, disponível e consolidado na literatura, após filtração, o polímero deveria ser recuperado da solução reacional por meio da desestabilização do sistema polímero/solvente (NMP+DMAc) a partir da adição de água à temperatura ambiente. Segundo o esperado, após a adição de água ao sistema, a nova mistura de solventes (NMP+DMAc+água) desestabilizaria o sistema polímero/solvente, de maneira a precipitar o polímero da solução e permitir a sua recuperação. No entanto, seguindo tal procedimento, verificou-se que, após a adição de água à solução, o polímero obtido não se separou da solução, tendo permanecido em solução estável, mesmo após repouso prolongado. Tal fato foi inicialmente atribuído a uma provável solubilidade do polímero em água, no seu estado não reticulado. Posteriormente, como será discutido, esta proposição pôde ser verificada na prática. Inicialmente, a solubilidade do polímero foi atribuída a dois fatores principais: ao baixo grau de polimerização e ao elevado grau de sulfonação da cadeia polimérica.

O grau de polimerização é definido como o número de unidades monoméricas em uma macromolécula, molécula oligomérica, bloco ou cadeia (JENKINS *et al.*, 1996). Ele está associado ao crescimento da cadeia e, em certa medida, pode ser entendido como o "tamanho"

---

da macromolécula obtida, uma vez que, como explicitado acima, ele indica a quantidade de unidades monoméricas incorporada à cadeia polimérica ou oligomérica. Sabe-se que grande parte das propriedades físicas destes materiais, tais como temperaturas de transição de fase, solubilidade, resistência mecânica etc., são dependentes das intensidades das interações inter e intramoleculares (ligações secundárias). Uma vez que a intensidade destas interações é fortemente dependente, seja positiva ou negativamente, do tamanho das cadeias poliméricas formadas, logo, essas propriedades são amplamente dependentes do grau de polimerização. Especula-se que um baixo grau de polimerização obtido na síntese do A50-S50-NR-Na, pode ter levado à formação de oligômeros, que, por possuírem relativamente poucas unidades monoméricas incorporadas às cadeias e, conseqüentemente, pequenas moléculas, possuem comportamento em solução distinto daquele previsto na literatura, não tendo, portanto, se precipitado após a adição de água.

Acredita-se que a etapa de crescimento da cadeia polimérica no processo empregado pode ter sido afetada, principalmente, por dois fatores: (i) presença de oxigênio durante a polimerização, uma vez que, após os cinco primeiros minutos de reação, a sonda de introdução de nitrogênio gasoso no reator foi retirada, conforme previra o procedimento. A presença de oxigênio molecular no reator, sobretudo em solução, é crítica para o processo de crescimento de cadeia. Como se sabe, as reações de polimerização se processam por meio de um mecanismo radicalar, e, neste meio, a molécula de oxigênio pode ser induzida à homólise, formando radicais livres capazes de “terminar” o processo de crescimento de cadeia; (ii) a segunda hipótese proposta para explicar o possível baixo grau de polimerização diz respeito ao grau de pureza do monômero ABFA empregado.

Conforme ilustraram os resultados obtidos durante a caracterização do ABFA comercial, sobretudo os resultados obtidos por meio da cromatografia líquida de alto desempenho, a presença de determinados contaminantes, tais como o 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, pode atuar como um terminador da polimerização. Tal efeito decorre do fato de que esta substância, tal como ilustrado na Figura 42, possui apenas um ponto de reação para a condensação, ou seja, um anel aromático possui um substituinte hidroxila em uma conformação fenólica e o outro anel aromático possui um grupamento éter alílico, incapaz de continuar o processo de crescimento da cadeia. Desta forma, o baixo grau de polimerização pode estar associada a uma baixa pureza do monômero empregado, devido à restrição ao crescimento das cadeias do polímero.

Apesar destas observações, a produção de uma membrana teoricamente reticulada foi conduzida em caráter experimental. Partindo-se do polímero A50-S50-NR-Na obtido, uma membrana reticulada foi produzida seguindo o procedimento descrito na seção 4.2.2. Pesou-se 0,9997 g do polímero e 0,3002 g de peróxido de benzoíla (BPO), que foram solubilizados simultaneamente em cerca de 10 mL de DMAc. A solução foi vertida em uma placa de Petri de 10 cm de diâmetro e seca sob vácuo, conforme descrição do procedimento. Após secagem e reticulação a 120 °C por 12 horas, um material quebradiço, de aspecto vítreo e coloração amarelada, foi obtido e identificado como A50-S50-R-Na. O aspecto do polímero reticulado na forma de membrana fina pode ser visto na Figura 58.

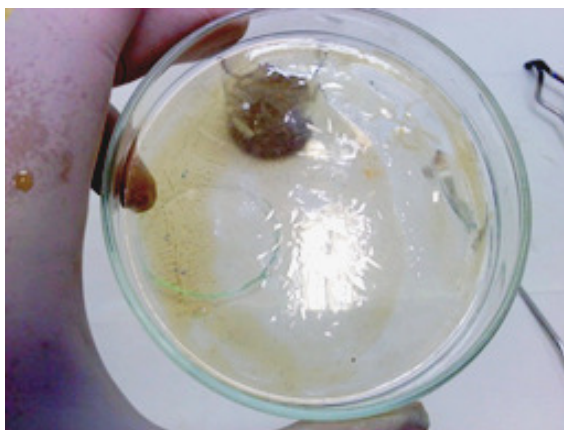


Figura 58: Membrana obtida por “Casting” da solução do polímero.

A conversão do material obtido da forma de sal para a sua forma ácida, seguindo o procedimento descrito no item 4.2.2, não pôde ser realizada, uma vez que o polímero reticulado apresentou-se completamente “solúvel” em água, mesmo em temperatura ambiente. Uma característica intrínseca a todos os polímeros reticulados é a sua insolubilidade, mesmo em solventes compatíveis, sendo comum, porém, a absorção e inchamento do polímero quando em presença de solventes compatíveis. Assim, a “solubilidade” observada demonstra que, apesar da exposição ao agente de reticulação, o material não foi eficientemente reticulado.

O baixo grau de reticulação do material, mesmo na presença do BPO, novamente pode ser associado à presença de oxigênio no processo de reticulação, que assim como a reação de polimerização também é uma reação radicalar e potencialmente pode ser terminada por um

radical oxigênio formado no meio. Mesmo tendo sido realizado sob vácuo moderado (500 mbar de pressão absoluta), a presença de oxigênio pode ter sido o suficiente para afetar processo de reticulação. Além disso, o possível baixo grau de polimerização do polímero é apontado como um segundo fator crítico para explicar a ineficiência do processo de reticulação. Apesar de a fração reticulada de um polímero, o que se pode chamar fração de gel, compreender uma única molécula (ALEMAN *et al.*, 2009), no sentido de que todas as cadeias poliméricas envolvidas em um processo de reticulação encontram-se intrínseca e mutuamente ligadas entre si. Cadeias poliméricas iniciais com baixo grau de polimerização, tal como “suspeitado”, podem prejudicar o resultado da reticulação. Isto potencialmente pode acontecer, a princípio, pois, polímeros com baixos graus de polimerização, ou oligômeros, ao se envolver em processos de reticulação podem levar à formação de redes incompletas, ou mesmo pequenos sítios de moléculas reticuladas, cujo tamanho não é grande o suficiente para fornecer ao material as características intrínsecas de um material plenamente reticulado. Desta forma, na presença de um solvente compatível, estas estruturas teriam a possibilidade de estabilizar-se em solução, já que não se encontram densamente reticuladas.

Tendo em vista as restrições hipotéticas à síntese, fica claro que o procedimento a ser utilizado para a produção das demais amostras de polímero e posteriormente das membranas reticuladas, deveria ser adaptado visando à eliminação dos possíveis interferentes. A primeira modificação diz respeito à restrição da presença de oxigênio atmosférico no sistema reacional. Para tanto, o reator foi adaptado para manter uma purga constante com nitrogênio, evitando a entrada do ar atmosférico. A segunda modificação foi direcionada à purificação do monômero ABFA, o que pode ser realizado por meio de técnicas de cromatografia preparativa, como já foi discutido. Até que se tenha identificado e solucionado todos os problemas da síntese do polímero, considerou-se precipitado indicar com relativa certeza os “gargalos” do procedimento de produção das membranas.

O processo de purificação cromatográfica do ABFA foi realizado em cromatógrafo líquido modelo ProStar fornecido pela Varian, montado com coluna preparativa tipo NST C18 de fase reversa (250 mm x 10 mm ID, partículas esféricas de 5µm). Utilizou-se como fase móvel uma solução isocrática de metanol em água na proporção volumétrica de 85:15 com vazão constante de 5 mL.min<sup>-1</sup> à 25 °C. A detecção foi realizada com detector Shimadzu modelo SPD-10AV a 275 nm de comprimento de onda por um tempo de corrida total de 8 minutos. A cada corrida, um volume de 1 mL de solução a ~10 g.L<sup>-1</sup> de ABFA em metanol foi injetado

---

no equipamento e a fração eluída entre os tempos 4,0 e 5,2 minutos de corrida cromatográfica, representativa da porção de ABFA purificado, foi coletada para concentração e uso posterior nas sínteses.

Apesar de tecnicamente viável, o processo de purificação acima descrito se mostrou pouco prático e produtivo, uma vez que o volume de fração coletado, contendo entre 5 mL e 6 mL de fase móvel, contem apenas cerca de 9 mg de ABFA purificado. Na prática, para a síntese de todos os polímeros pretendidos, cerca de 75 g de monômero seria necessário, o equivalente a mais de 8000 corridas cromatográficas. Com isso, a abordagem de purificação do monômero ABFA foi descartada a favor de um estudo mais aprofundado acerca da reação de polimerização visando, em última análise, a otimização do procedimento de síntese dos polímeros para superar as eventuais limitações impostas pelo monômero ABFA comercial.

Para o segundo experimento de polimerização optou-se por empregar um reator automático Metler Toledo para as sínteses dos polímeros, uma vez que este instrumento oferece opções mais apuradas de controle automatizado do procedimento de síntese. Além de permitir a manutenção de uma atmosfera inerte durante todo o procedimento, este instrumento oferece o controle de temperatura, da taxa de aquecimento e agitação do meio reacional.

Previamente, na síntese realizada com reator de vidro, as duas etapas da reação, com patamares isotérmicos em 140 °C e 170 °C, foram controladas por meio do ajuste da composição da solução azeotrópica de NMP+tolueno, acertando, assim, a temperatura de ebulição desejada. Fazendo-se alterar a composição da mistura, por meio da retirada controlada do tolueno, a temperatura de ebulição do meio reacional foi elevada até os patamares desejados. Este processo, porém, não permite um controle eficiente da entrada de ar atmosférico no reator, permitindo a entrada de oxigênio, potencialmente prejudicial à reação. O uso do reator automatizado supre essa deficiência, na medida em que o aquecimento e controle de temperatura do meio reacional são realizados sem a necessidade de intervenção direta no meio reacional. O controle é feito por meio do ajuste da diferença entre a temperatura do meio reacional e da “jaqueta” que envolve o reator. Desta forma, dentro dos limites de temperatura do equipamento, o controle foi realizado de forma bastante eficiente e sem interferentes externos.

---

Após ajustes iniciais no reator e no banho de resfriamento, a síntese de um polímero identificado como A25-S25-NR-Na foi realizada seguindo o procedimento descrito no item 4.2.1. As seguintes quantidades de cada monômero foram utilizadas, seguindo as proporções molares escolhidas:

- 6,84 g de BFA (29,96 mmol);
- 3,05 g de ABFA (9,89 mmol);
- 8,61 g de CFS (29,98 mmol);
- 4,90 g de SCFS (9,98 mmol).

Após resfriamento e filtração para a remoção dos cristais de sal, a solução do reator foi testada para a recuperação do polímero. Contrariando a expectativa inicial, adicionando-se água à solução, uma emulsão branca leitosa foi formada, que não pôde ser quebrada por centrifugação, alteração de temperatura ou de pH e não apresentou alteração mesmo após três semanas de repouso. Ancorado no fato de que o polímero A25-S25, ao menos teoricamente, apresenta menor grau de sulfonação, esperava-se que ele se comportasse como previsto na literatura. Como já discutido, na literatura referente à síntese de SPAES, a recuperação do polímero deveria ocorrer com a adição de água à solução já diluída com DMAc.

Diante desse novo resultado adverso, decidiu-se por investigar a estabilidade da solução polimérica frente a diferentes solventes e misturas de solventes que apresentassem diferentes graus de polaridade. Com isso, buscou-se identificar o melhor meio não solvente para a desestabilização da solução e conseqüente recuperação do polímero. Uma série de polaridade, contendo diferentes solventes, similar às empregadas na definição de fases móveis para cromatografia líquida foi construída com base em referências literárias (Solvent polarity, 2013). Assim, a estabilidade da solução já filtrada foi testada em água, metanol, acetato de etila, éter dietílico, DMAc+tolueno e tolueno.

Como já relatado, a adição de água à solução polimérica leva à formação de uma emulsão branca, leitosa e estável. O mesmo não foi observado ao adicionar-se metanol, apesar deste solvente ser o mais próximo da água em uma escala de polaridade, inclusive em relação à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com os grupos ácidos do polímero. Com a adição de metanol, a solução permaneceu estável, sem formação de emulsão ou

precipitados. A adição de acetato de etila e éter dietílico, assim como a água, provocaram a formação de uma emulsão, porém, de cor castanha e opacidade inferior àquela observada com a adição de água, um indício de baixa solubilidade e formação de precipitação em suspensão. A mistura de DMAc e tolueno, quando adicionada à solução, provocou efeito similar ao anterior, porém, com opacidade menos intensa. Por fim, a adição de tolueno puro, o solvente mais apolar da série utilizada, novamente levou à formação de uma emulsão turva. Esta emulsão, porém, diferentemente das demais emulsões, sobretudo da emulsão bastante estável com água, sedimentou-se após uma semana de repouso sobre a bancada, produzindo um precipitado gelatinoso no fundo do tubo de ensaio. O aspecto dos seis tubos de ensaio, na ordem acima descrita, é apresentado na Figura 59.

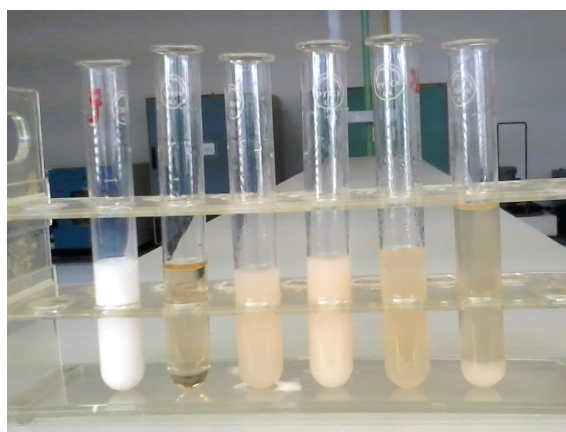


Figura 59: Ensaio de estabilidade das soluções poliméricas em diferentes solventes. Da esquerda para a direita: água, metanol, acetato de etila, éter dietílico, DMAc+tolueno e tolueno.

Os resultados obtidos motivaram, então, a investigação do emprego do tolueno como um não solvente em potencial para a recuperação do polímero A25-S25-NR-Na da solução polimérica. Neste sentido, ensaios comparativos de estabilidade da solução polimérica com água e com tolueno foram conduzidos em diferentes proporções volumétricas, visando com isso avaliar a eficiência de recuperação do polímero com estes dois solventes. Os resultados para os ensaios de estabilidade da solução polimérica com água e com tolueno, respectivamente, realizados nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 0,5:1 de solvente em relação à solução, após uma semana de repouso, são apresentados na Figura 60. Como pôde ser visualizado nestes ensaios, em termos de recuperação aparente do polímero da solução polimérica, foram obtidos melhores resultados com tolueno do que com água, sendo o tubo com melhor resultado aparente aquele contendo a proporção de 3 partes de tolueno para 1 parte de água.

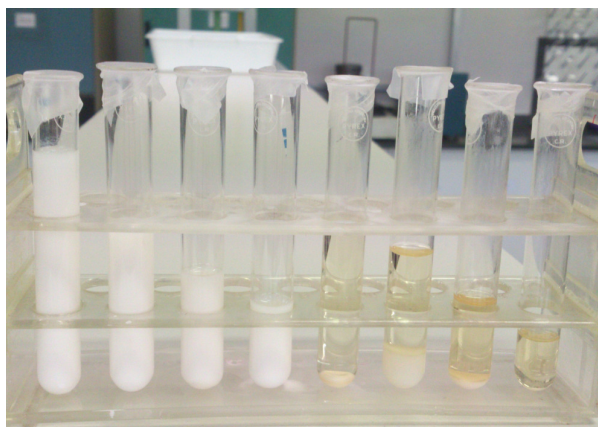


Figura 60: Ensaio de estabilidade da solução polimérica com água (esq.) e tolueno (dir.), nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 0,5:1 de solvente em relação a solução, após uma semana de repouso.

Visando uma análise mais aprofundada dos ensaios de estabilidade das soluções poliméricas, a solubilidade dos monômeros, do carbonato de potássio anidro e do cloreto de potássio foi estudada em diferentes solventes. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 6. Em todos os ensaios realizados com as soluções de monômeros em NMP e em NMP+DMAc, utilizou-se uma proporção de uma parte de solução para uma parte de cada solvente em estudo.

Tabela 6: Resultados dos testes de solubilidade dos monômeros e sais envolvidos na síntese do polímero em diferentes solventes.

	Água	Tolueno	NMP	DMAc	Metanol
KCl	+	-	-	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	-	-	-	-
Monômeros	-	+	+	+	N/R
Sol. Monômeros (NMP)	Emulsão leve	+	N/R	N/R	+
Sol. Monômeros (NMP+DMAc 1:1)	+	+	N/R	N/R	+

Legenda:

- (+) boa solubilidade
- (-) solubilidade ruim
- (N/R) não realizado

Nestes testes de solubilidade, tal como se previa, verificou-se que os monômeros são pouco solúveis em água, mas totalmente solúveis tanto em tolueno quanto em NMP e DMAc. Os sais testados, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KCl, obedecem a uma relação contrária, ou seja, são solúveis em água,

mas pouco solúveis nos solventes orgânicos testados. Nos testes realizados com as soluções monoméricas, verificou-se que ao se adicionar água à solução de monômeros em NMP, uma emulsão branca leitosa é formada. Entretanto, diferentemente do observado com a solução polimérica, que emulsiona e permanece estável, esta emulsão de monômeros é instável e rapidamente floclula, formando um precipitado sobrenadante constituído de monômeros, insolúveis em água. O aspecto dos precipitados formados pela adição de água tanto à solução monomérica quanto à solução polimérica é mostrado na Figura 61, ilustrando a diferença de aspecto e estabilidade.



Figura 61: Aspecto dos ensaios de solubilidade/estabilidade das soluções monomérica (Esq.) e polimérica (Dir.) após a adição de tolueno na proporção volumétrica de 1:1.

Ao adicionar-se tolueno à solução de monômeros em NMP, a solução permanece límpida e translúcida, com os monômeros estáveis e em solução. O mesmo acontece nos testes de solubilidade da solução monomérica produzida com a mistura de NMP e DMAc (1:1). Adicionando-se água ou tolueno, os monômeros permanecem estáveis em solução.

Os resultados obtidos nos testes de solubilidade, sobretudo nos testes de estabilidade das soluções monoméricas, corroboraram a proposição de que o procedimento de recuperação do polímero por meio da desestabilização da solução polimérica com tolueno seria um caminho promissor. Os resultados demonstraram que o precipitado gelatinoso formado pela desestabilização da solução polimérica com tolueno, não poderia ser formado por monômeros, já que estes se mostraram solúveis neste sistema de solventes (NMP+tolueno). Desta maneira, a formação de precipitado neste sistema pode ser entendida somente pela presença de cadeias poliméricas ou oligoméricas em solução, evidenciando que a reação de

polimerização foi efetiva e também corroborando os ensaios qualitativos para a presença de íons cloreto anteriormente relatados.

Desta maneira, a desestabilização da solução polimérica com tolueno foi seguida empregando-se uma proporção de 3:1 de tolueno em relação à solução polimérica. Dois processos de extração consecutivos foram efetuados, conforme pode ser visualizado na Figura 62, na qual é mostrado o processo completo de recuperação do polímero realizado em funil de separação.

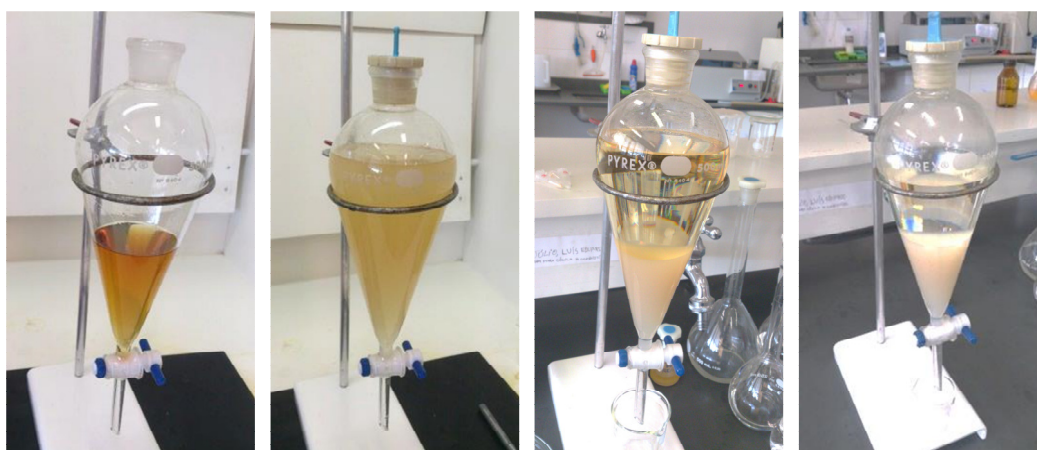


Figura 62: Processo de recuperação do polímero por meio da desestabilização da solução polimérica com tolueno na proporção de 3:1. Da esquerda para a direita: solução tal qual após filtração dos sais; após a adição de tolueno; após uma semana de repouso; segundo ciclo de extração com nova adição de tolueno e após uma semana de repouso.

Inicialmente, na primeira etapa de extração, a adição de tolueno em uma proporção de 3:1 em relação ao volume de solução gerou um sistema turbido de coloração castanho que, após uma semana, produziu um sistema bifásico, com a fase inferior rica no polímero, a princípio, e a fase superior rica em monômeros e oligômeros. Observou-se que durante a primeira etapa de recuperação do polímero a fase superior da mistura (terceira imagem da esquerda para a direita) apresentou coloração castanho e aspecto translúcido, indicando a presença de “substâncias” em solução. Durante a segunda etapa da recuperação do polímero, após repouso e nova separação de fases, a fase superior apresentou-se límpida, indicando que eventuais impurezas e resíduos da polimerização foram eficientemente removidos na primeira etapa do processo. Em ambas as etapas deste processo, observa-se, após repouso, a formação de uma fase inferior de coloração pálida, tendendo entre branco e castanho.

Contrariamente aos relatos da literatura, a ocorrência do fenômeno de separação do polímero na presença de tolueno formando um precipitado de aspecto gelatinoso, pode ser explicada considerando-se a natureza polar do polímero produzido. Segundo a proporção dos monômeros empregados na síntese, a incorporação completa, ou pelo menos indistinta, dos monômeros levaria a produção de um polímero dotado de 25% molar de SCFS. Um elevado teor do monômero sulfonado eleva a expectativa da sua condutividade protônica, mas traz como efeito colateral, uma elevação do caráter polar do polímero formado. Deste fato decorre a instabilidade do polímero A25-S25-NR-Na diante de um solvente apolar, o tolueno, enquanto na presença de água, apesar de se emulsionar, o polímero não se separa.

Após as duas etapas de recuperação do polímero da solução, a fase inferior rica em polímero foi seca em estufa a 120 °C por 6 horas, antes da sua caracterização. O polímero obtido foi caracterizado por meio de FTIR, em cujo espectro as bandas características de um SPAES foram observadas (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994), (Figura 63): 1247  $\text{cm}^{-1}$  (v éter aromático), 1323  $\text{cm}^{-1}$  e 1167  $\text{cm}^{-1}$  (v  $-\text{SO}_2$ ), 1504  $\text{cm}^{-1}$  (v anel), 1021  $\text{cm}^{-1}$  e 828  $\text{cm}^{-1}$  (-CH fora do plano).

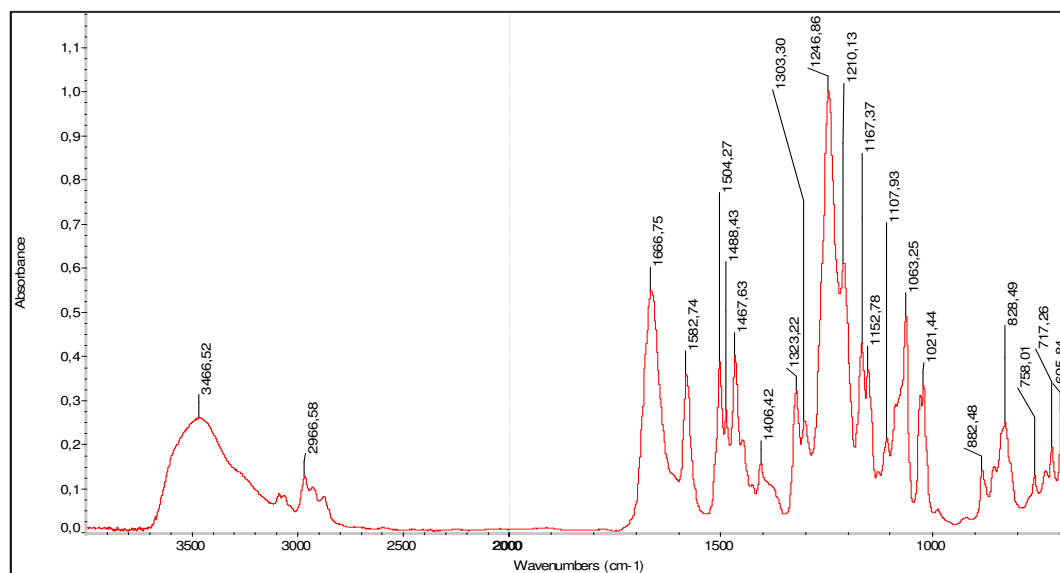


Figura 63: Espectro no infravermelho da fase inferior obtida da separação com tolueno, rica em polímero.

A banda observada em torno de 1247  $\text{cm}^{-1}$ , associada à presença de grupamentos de éter aromático, representa uma forte evidência de que a polimerização ocorreu segundo o mecanismo proposto, no qual, por meio da condensação entre os grupos  $-\text{Cl}$  e  $-\text{OH}$

eliminando HCl, éteres aromáticos são formados, corroborando as evidências já apresentadas. A banda observada em torno de  $1667\text{ cm}^{-1}$  foi associada com resíduos do solvente empregado nas sínteses, NMP.

Investigando-se, ainda, a relação de solubilidade do polímero A25-S25 obtido, tanto em água quanto em tolueno, com o objetivo de se alcançar uma melhor compreensão da rota de síntese e do produto obtido, testes de extração líquido-líquido foram realizados empregando-se estes dois solventes. O processo foi realizado em funil de separação com a mistura de partes iguais de solução polimérica, água e tolueno. Por meio deste processo, o polímero, monômeros e oligômeros, além do solvente NMP, foram teoricamente particionados entre as duas fases líquidas, que foram então reduzidas e secas, para posterior análise por FTIR. A sobreposição dos espectros de absorção molecular no infravermelho das amostras de polímero, recuperado diretamente da solução polimérica via precipitação com tolueno, e das amostras obtidas pela secagem da fase rica em água e da fase rica em tolueno, obtidas por meio da extração líquido-líquido, é apresentada na Figura 64.

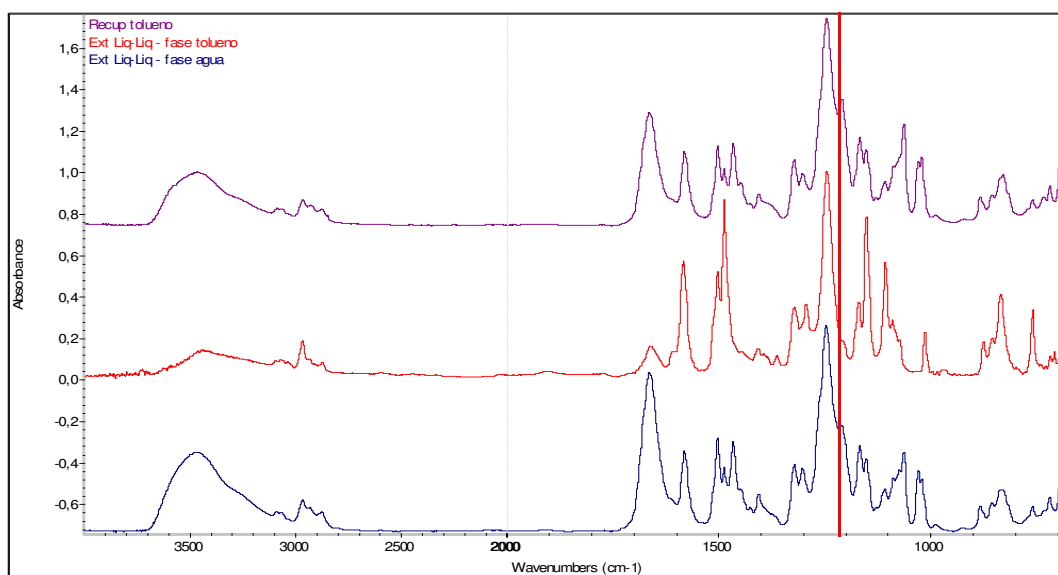


Figura 64: Sobreposição dos espectros de absorção molecular no infravermelho das amostras de polímero (espectro roxo) e das amostras obtidas pela secagem da fase tolueno (espectro vermelho) e da fase água (espectro azul) da extração líquido-líquido.

Tal como esperado, corroborando os argumentos já apresentados, percebeu-se que os espectros do polímero recuperado com tolueno e do material presente na fase aquosa da extração líquido-líquido são similares. Tal comportamento novamente decorre do fato do

---

polímero possuir natureza essencialmente polar, tendo se precipitado na presença de tolueno, como descrito anteriormente, mas sendo incorporado à fração aquosa durante o processo de extração, devido à sua boa interação com este solvente.

Por outro lado, o material recuperado da fase tolueno, de natureza mais hidrofóbica e, portanto, menos polar, a princípio, apresenta um espectro distinto, sobretudo pela presença das bandas em torno de  $1488\text{ cm}^{-1}$ ,  $1152\text{ cm}^{-1}$  e  $1013\text{ cm}^{-1}$ , além destas, a banda próxima a  $1246\text{ cm}^{-1}$  pôde ser visualizada com melhor resolução e sem sobreposições. Em pesquisa nas bibliotecas do software de análise (Software Ominic V8.2, biblioteca “HR Polymer Additives and Plasticizers”) este material foi identificado como uma poli(arileno éter). O resultado, até certo ponto surpreendente, sugere a presença de moléculas poliméricas com diferentes graus de polaridade, resultado provavelmente da não incorporação ou incorporação parcial de monômeros SCFS. Esta hipótese sugere a existência de efeitos impeditivos para a incorporação deste monômero, possivelmente efeitos estéricos causados pelas grandes nuvens eletrônicas provenientes dos grupos sulfônicos vizinhos aos grupos  $-CCl$ , envolvido na reação de polimerização.

Uma evidência importante para corroborar esta hipótese pode ser observada ainda na Figura 64. Como mencionado acima, a banda relacionada à formação de grupos éter aromáticos pôde ser muito bem visualizada no espectro FTIR do material identificado como poli(arileno éter), com pouca interferência e sobreposição de bandas adjacentes. Uma destas bandas adjacentes e que, em certa medida, se sobrepõe a banda em  $1247\text{ cm}^{-1}$  é a banda localizada próxima a  $1210\text{ cm}^{-1}$ , característica do monômero SCFS, como pode ser visualizado na Figura 49 na qual o espectro de FTIR do SCFS é apresentado. A banda próxima a  $1210\text{ cm}^{-1}$  foi originalmente associada à presença dos grupos sulfônicos salinos naquele monômero, e tão logo este seja incorporado no polímero, a sua presença deve ser observada, mesmo que com algum deslocamento, provavelmente devido à efeitos indutivos causados por grupamentos laterais formados e pela perda da ligação C-Cl anteriormente adjacente. Na mesma Figura 64, marcada com uma linha vertical vermelha, mesmo que de forma discreta, a banda próxima a  $1210\text{ cm}^{-1}$  pôde ser observada, tanto no polímero quanto no material recuperado da fase aquosa da extração, na forma de um “ombro” a direita da banda em  $1247\text{ cm}^{-1}$  recém-formada. No material recuperado da fase tolueno e identificado apenas como poli(arileno éter) esta banda é diminuída proporcionalmente em relação as demais, sugerindo uma baixa incorporação deste monômero ao polímero formado.

A consequência dessas observações e hipóteses é a possível formação concomitante e concorrente de cadeias poliméricas de natureza polares e apolares, incorrendo em mais uma variável para o processo de síntese. Além disso, a forma como os monômeros são incorporados às cadeias poliméricas sintetizadas, formando copolímeros em bloco, aleatórios ou alternados, é desconhecida, podendo ser influenciada por esses efeitos e também influenciando no desempenho final do material. Na prática, este comportamento pode levar à formação de um material heterogêneo, ou mesmo homogêneo macroscopicamente, mas com comportamento irregular e imprevisível em termos de transporte protônico e outras características.

Em outro experimento realizado visando à compreensão da reação de polimerização, alíquotas da solução reacional da síntese do polímero A25-S25 foram coletadas em diferentes tempos durante o processo de polimerização. Foi coletada uma amostra no início do experimento (T0), representando a simples mistura de monômeros solubilizados em NMP na proporção escolhida para a síntese do polímero A25-S25. Além desta, foram coletadas amostras após 1 hora de reação (T1), após quatro horas de reação (T2), após a etapa de isoterma a 140 °C, e após 24 horas de reação (T3), durante o patamar de aquecimento a 170 °C. O aspecto das alíquotas coletadas, após a evaporação parcial do solvente (NMP), já com início de formação de cristais precipitados, é apresentada na Figura 65.

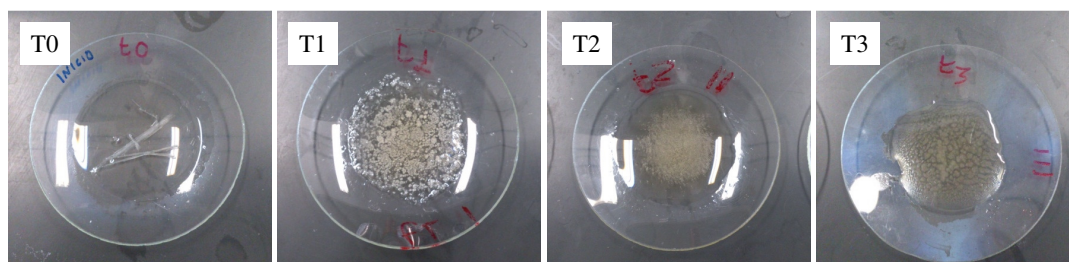


Figura 65: Fotografias das alíquotas coletadas do reator durante a síntese do polímero A25-S25. Da esquerda para a direita, alíquota recolhida no início da reação (T0); alíquota recolhida após 1 hora de reação (T1); alíquota recolhida após 4 horas (transição de 140 °C para 170 °C) (T2); e alíquota recolhida após 24 horas de reação (T3).

Após serem secados em estufa a vácuo para a remoção do solvente do meio reacional (NMP), os materiais obtidos foram analisados por FTIR e TG e comparados ao polímero obtido no mesmo experimento, o A25-S25-NR-Na. Os espectros de absorção molecular na região do

infravermelho para estas alíquotas em comparação com o polímero obtido são apresentados na Figura 66.

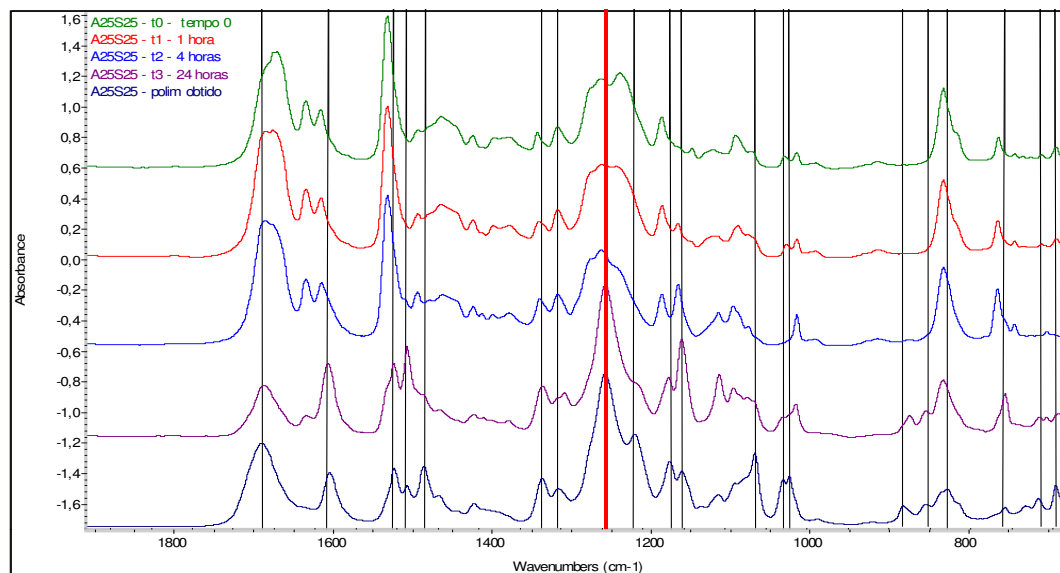


Figura 66: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho das alíquotas coletadas do reator. De cima para baixo, alíquota T0; alíquota T1; alíquota T2; alíquota T3; e polímero A25-S25. Obs.: apenas a porção entre  $1900\text{ cm}^{-1}$  e  $675\text{ cm}^{-1}$  está sendo mostrada com o objetivo de facilitar a visualização das bandas citadas.

Analisando-se os espectros obtidos, pode-se perceber que, na sequência entre a amostra T0 até o polímero final, diversas bandas de absorção molecular na região do infravermelho desapareceram, enquanto novas bandas de absorção gradativamente surgiram. Algumas bandas características dos monômeros e presentes no espectro de absorção da amostra T0, mas que não são detectadas no polímero A25-S25 são:  $1647\text{ cm}^{-1}$  e  $1593\text{ cm}^{-1}$ , oriundas possivelmente dos monômeros CFS e SCFS,  $1611\text{ cm}^{-1}$ ,  $1512\text{ cm}^{-1}$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$ , oriundas dos monômeros BFA e ABFA. Concomitantemente, pode-se perceber no espectro de absorção do polímero A25-S25 produzido, o surgimento das novas bandas como em  $1667\text{ cm}^{-1}$ ,  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$ ,  $1488\text{ cm}^{-1}$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$ ,  $1247\text{ cm}^{-1}$  e  $1210\text{ cm}^{-1}$ , características do polímero e ausentes nos monômeros iniciais.

A análise dos espectros de absorção molecular das amostras de T0 a T3 em comparação com o polímero obtido ao término do processo confirma que o produto da síntese em estudo não se trata de uma simples mistura de monômeros, e sim de uma nova molécula, possivelmente polimérica, uma vez que novas ligações foram formadas durante o processo de polimerização.

---

Uma banda bastante característica deste processo e que corrobora a hipótese de polimerização apresentada é a banda de absorção a  $1247\text{ cm}^{-1}$ , destacada na Figura 66 com uma linha vertical de cor vermelha. Como já discutido, esta banda foi associada ao estiramento de grupamentos do tipo éter aromático (Ar-O-Ar), exatamente o tipo de ligação associada ao processo de polimerização por policondensação estudado, conforme mostrado na Figura 55. O surgimento da banda de absorção no número de onda igual a  $1247\text{ cm}^{-1}$  já nas primeiras horas de síntese e o crescimento da sua intensidade de absorção em relação às demais bandas presentes no espectro, evidência um processo lento e gradativo de crescimento da molécula do polímero com gradativo aumento da sua massa molar média.

Ressalte-se a banda em torno de  $1210\text{ cm}^{-1}$  que, como já mencionado, remonta ao monômero SCFS, a qual é característica do grupo sulfônico na forma de sal presente no monômero. No polímero ela pode ser observada próxima à banda característica dos grupos éter aromáticos. Na realidade, esta banda não foi formada durante a reação de síntese do polímero, uma vez que ela já estava presente desde o início, no monômero SCFS empregado. Nos espectros iniciais, porém, ela é mascarada devido à presença das bandas características dos monômeros fenólicos existentes na mesma região. Durante o progresso da síntese, os grupamentos fenólicos são consumidos pela reação de condensação, dando lugar ao grupo éter aromático. Na prática, este fenômeno pode ser observado no espectro por meio da redução das bandas associadas aos grupos fenólicos e ao surgimento da banda de éter aromático, com a consequente revelação da banda em  $1210\text{ cm}^{-1}$ , anteriormente mascarada pelas demais.

Os resultados obtidos da termogravimetria realizadas nas amostras coletadas em comparação ao polímero A25-S25, também corroboraram esta conclusão (Figura 67). Observou-se que os perfis de perda de massa observados nas alíquotas variaram progressivamente da alíquota T0 para o polímero. Na sequência entre a amostra T0 até o polímero, observou-se uma gradual diminuição do primeiro evento de perda de massa, entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , faixa de temperatura na qual os monômeros BFA, ABFA e CFS perdem a maior parte da sua massa, nas mesmas condições experimentais. Da mesma forma, sobretudo nas amostras T0 a T2, percebeu-se uma redução proporcional e relativa do evento de perda de massa existente entre  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , evento associado à perda de massa do monômero SCFS, que ocorre nesta mesma faixa de temperatura, nas mesmas condições experimentais. Estas observações sugerem uma redução da proporção relativa dos quatro monômeros nas amostras analisadas na sequência da amostra T0 até o polímero obtido. Da mesma forma, observou-se (Figura 67)

uma alteração de formato dos eventos de perda de massa entre 400 °C e 600 °C, sobretudo nas amostras T3 e polímero, amostras que representam os estágios mais avançados da polimerização. Esta alteração do formato da perda de massa possivelmente foi resultado do crescimento da massa molar média das moléculas presentes, novamente indicando a formação de um polímero.

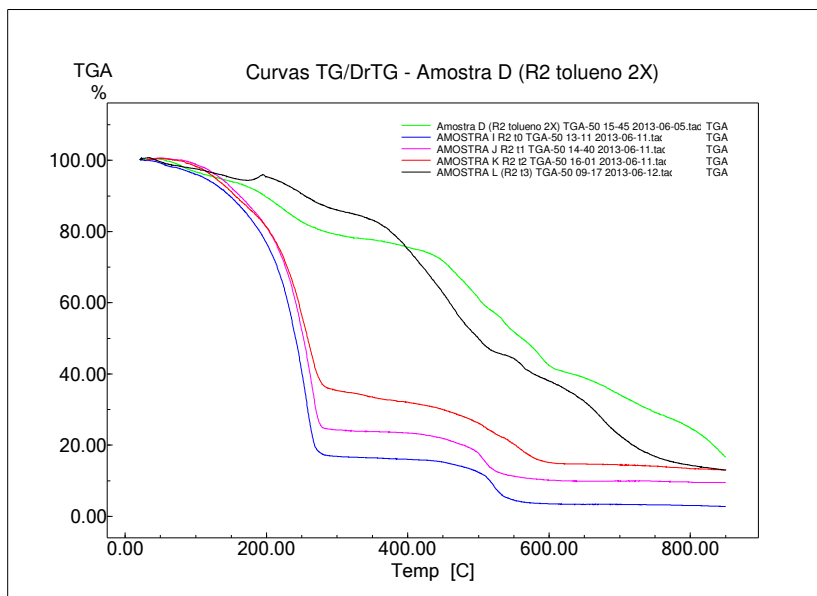


Figura 67: Curvas de perda de massa das alíquotas coletadas do reator. De cima para baixo, polímero A25-S25; alíquota T0; alíquota T1; alíquota T2; e alíquota T3.

Partindo dos resultados até então promissores, um segundo teste de reticulação foi realizado com o polímero A25-S25. Uma solução de, aproximadamente, 10% m/v de polímero A25-S25 (0,4953 g) e 3% m/v de peróxido de benzoíla - BPO (0,1473) foi preparada em 5 mL de DMAc, apresentando coloração amarelada e aspecto límpido e translúcido.

Seguindo o procedimento previsto, as membranas reticuladas foram preparadas por “casting” da solução a 10% m/m do polímero em DMAc com 3% m/m de BPO. A membrana foi seca a 60 °C por 12 horas, e depois seca à vácuo a 120 °C por mais 12 horas. A secagem das membranas deve ser realizada em atmosfera inerte, para evitar o contato do polímero com o oxigênio da atmosfera. Visando-se avaliar o processo de reticulação do polímero em atmosfera inerte, três diferentes propostas de teste foram elaboradas com a intenção de realizar o procedimento de secagem e posterior reticulação da membrana:

1. Reticulação em solução em tubo de ensaio com rosca, fechado após a injeção de N<sub>2</sub>;
2. Reticulação em vidro de relógio posicionado dentro de uma placa de Petri com tampa;
3. Reticulação em placa de Petri em estufa a vácuo adaptada para troca da atmosfera ambiente por uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

O objetivo do primeiro teste não era obter um polímero moldável para a produção da membrana, uma vez que após reticulado o polímero seria insolúvel e infusível, mas sim de testar o processo de reticulação e, principalmente, o resultado da síntese do polímero com vistas à reticulação. No segundo teste, o objetivo era utilizar o próprio solvente em evaporação para criar uma atmosfera livre de oxigênio, já que o solvente evaporado deve expandir-se e ocupar o volume entre a base e a tampa da placa de Petri, expulsando ao ar atmosférico.

No terceiro experimento de reticulação, visando à troca da atmosfera ambiente, rica em oxigênio, por uma atmosfera inerte, pobre em oxigênio, foram realizados seguidos processos de formação de vácuo, até uma depressão de cerca de 400 mmHg em relação a pressão atmosférica, seguida da retomada à pressão atmosférica com o preenchimento da câmara com N<sub>2</sub>. Para tanto, adaptou-se uma mangueira de silicone entre o cilindro de N<sub>2</sub> e a válvula da bomba de vácuo. Seguindo-se este procedimento, estimou-se que, a cada ciclo, a concentração de oxigênio teria caído a uma razão de 1/2. Assim, assumindo-se uma concentração de oxigênio inicial igual a 21% v/v, tem-se que a concentração de oxigênio, após o *n*-ésimo ciclo de troca, seria dada pela equação 15 abaixo:

$$C_n = \left(\frac{1}{2}\right)^n \cdot 21\% \quad (\text{eq. 14})$$

Na qual, *n* representa o número de vezes que este procedimento foi realizado. Para *n*=10, C<sub>10</sub>≈0,0205% v/v, uma concentração considerada satisfatória para a reticulação dos polímeros.

Após a realização dos três diferentes processos, a eficácia de reticulação foi preliminarmente testada por meio de ensaio de solubilidade dos polímeros reticulados. Para fins de comparação, foi avaliado também, além dos polímeros resultantes dos testes supracitados, o respectivo polímero A25-S25-NR (não reticulado) e uma amostra de BPO puro. Verificou-se

que tanto o BPO quanto o polímero NR são completamente solúveis em água, assim como o polímero obtido pelo teste na placa de Petri (ensaio de reticulação #2). O polímero resultante do ensaio de reticulação em solução no tubo de ensaio apresentou, no teste de solubilidade em água, uma leve opacidade e formação de flocos sobrenadantes. Considerando-se que o polímero NR e o BPO são solúveis em água, tal resultado sugere a ocorrência de um processo químico que tenha levado a formação de um material parcialmente solúvel, o que pode ser entendido como um indicativo positivo do processo de reticulação.

O material obtido por meio do teste de reticulação em câmara adaptada (ensaio de reticulação #3) apresentou aspecto heterogêneo, sendo uma fase de coloração âmbar e aspecto vítreo, quebradiço ao esforço de compressão e a outra fase formada por diversos pequenos grânulos coloração branca e aspecto cristalino agulhado. Em análise ao microscópio ótico, foi verificado que estes grânulos encontravam-se encapsulados pelo material vítreo translúcido, sugerindo a ocorrência de um processo de precipitação do BPO da solução polimérica que, após secagem completa, produziu um filme de polímero revestindo os grãos de BPO. Esta hipótese foi confirmada por meio de análise via FTIR, por meio da qual se constatou que os grânulos precipitados eram ricos em BPO.

Como resultado, tal processo de precipitação tende a alterar a composição da solução sólida polímero/BPO, obtida após a evaporação do solvente, diminuindo o contato íntimo entre eles, necessário para a ocorrência da reação de reticulação, e prejudicando, portanto, tal processo. O aspecto do material seco é apresentado na Figura 68, em uma visão mais panorâmica (à esquerda) e em ampliação (à direita), onde é possível observar a natureza granular dos flocos de BPO precipitados da solução polimérica.

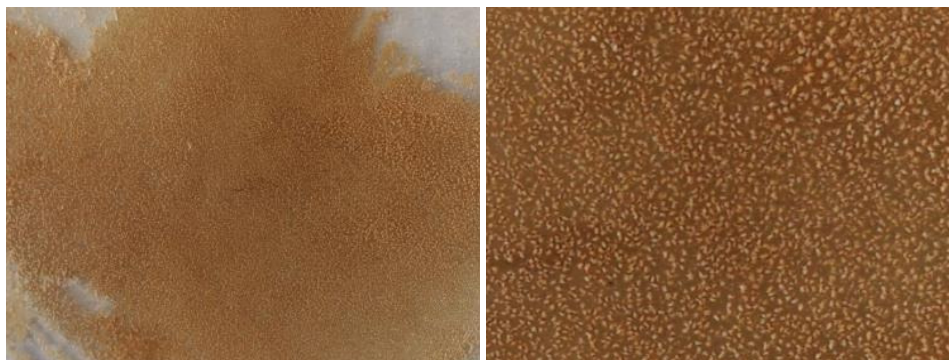


Figura 68: Aspecto da solução de polímero e BPO seco em estufa adaptada (Direita) e em detalhes (Esquerda) o aspecto granular dos flocos de BPO precipitados da solução polimérica (ampliação 10X).

Como resultado, em teste de solubilidade com a água, o produto obtido apresentou-se parcialmente solúvel, não se solubilizando por completo mesmo após dois dias de imersão, sendo este novamente um bom indicativo da ocorrência de reticulação. Em teste com DMAc, porém, o produto final apresentou-se completamente “solúvel”, sugerindo que a reticulação, caso presente, encontra-se com uma baixa densidade, ou seja um baixo grau de reticulação. Este efeito desestabiliza o material como soluto para a água, mas não o suficiente para torná-lo insolúvel no solvente DMAc. Observou-se, ademais, que a solução com água apresentou uma leve mudança de tonalidade para âmbar, sugerindo uma solubilização parcial de componentes ou cadeias poliméricas não reticuladas.

Com base nos resultados preliminares, delineou-se um novo planejamento para a o estudo da rota de síntese e dos produtos obtidos a partir dele, envolvendo o estudo em separado dos efeitos de cada monômero sobre o resultado final, ou seja, o polímero obtido. Desta maneira, o planejamento ora pretendido, tal como apresentado na seção 4.2.3, que previa a realização de nove réplicas, foi expandido para incluir a síntese de quatro novos polímeros relacionados na Tabela 7 e apresentados graficamente na Figura 69.

Tabela 7: Relação molar dos quatro monômeros utilizados nas sínteses das poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis adicionais.

	BFA (mmol)	ABFA (mmol)	CFS (mmol)	SCFS (mmol)
	BFA + ABFA = 100 mmol		CFS + SCFS = 100 mmol	
A0-S0	100	0	100	0
A50-S0	50	50	100	0
A0-S10	100	0	90	10
A0-S25	100	0	75	25

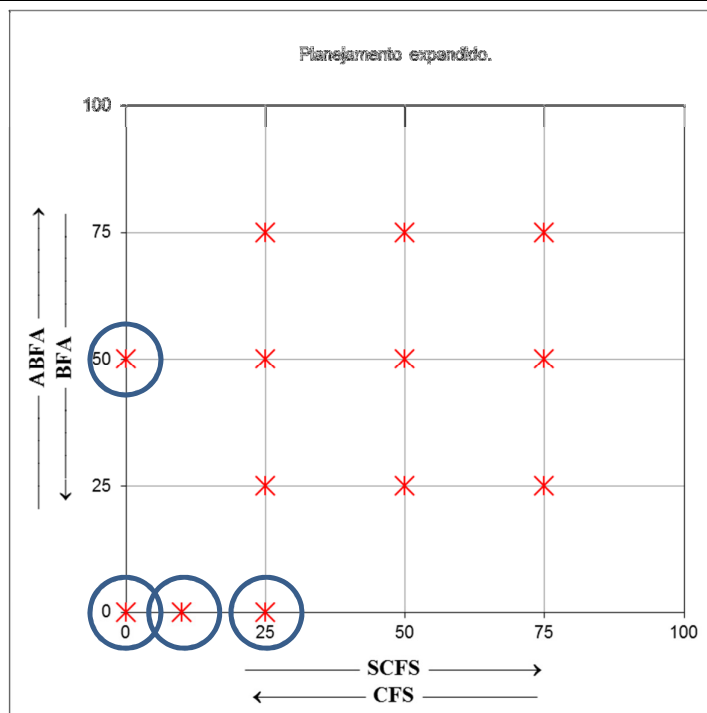


Figura 69: Plano cartesiano, contendo o planejamento das sínteses com base na razão molar dos monômeros fenólicos (ABFA e BFA) e sulfônicos (SCFS e CFS), em detalhe a inclusão de quatro novos polímeros.

O primeiro polímero sintetizado desta série foi o identificado como A0-S0, ou seja, uma poli(arileno éter sulfona) ordinária, obtida pela polimerização dos monômeros BFA e CFS apenas. Desta forma, este polímero não dispõe de grupamentos ácido sulfônico, nem tampouco de grupamentos alila, não sendo, portanto, um polímero “desenhado” para a aplicação como PEM, cumprindo apenas a sua função para uma melhor compreensão do procedimento de síntese dos polímeros desejados. Analogamente, o polímero A50-S0 foi sintetizado empregando, porém, 50% de monômeros ABFA em substituição parcial ao BFA. Desta maneira o polímero A50-S0, apesar de não possuir grupamentos sulfônicos, possui grupamentos alila, sendo, portanto, reticulável. Os demais dois polímeros sintetizados foram o A0-S10 e A0-S25, onde o monômero SCFS foi empregado em substituição parcial ao CFS nas proporções de 10% e 25%, respectivamente. Estes polímeros, apesar de possuírem grupamentos sulfônicos e, deste modo, possuírem, a priori, a funcionalidade de condução protônica, não possuem grupos alila e não são, portanto, reticuláveis. As massas e as respectivas quantidades, em mmol, de cada monômero empregado nas sínteses dos quatro polímeros são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Massas e quantidades de matéria de cada monômero empregado nas sínteses dos quatro polímeros adicionais ao planejamento inicial.

	Proporção em massa (g)								Massa esperada (g)	Massa obtida (g)
	BFA		ABFA		CFS		SCFS			
	Massa	(mmols)	Massa	(mmols)	Massa	(mmols)	Real	(mmols)		
A0-S0	9,14	40,02	0,00	0,00	11,49	40,01	0,00	0,00	20,63	18,87
A50-S0	4,57	19,99	6,17	19,99	11,49	40,00	0,00	0,00	22,22	15,59
A0-S10	9,13	39,99	0,00	0,00	10,34	36,00	1,97	4,03	21,43	14,49
A0-S25	9,13	40,00	0,00	0,00	8,62	30,00	4,91	10,00	22,66	20,75

Anexo a este documento, na seção de “ANEXO A” encontram-se os relatórios de acompanhamento de cada uma das sínteses realizadas no reator Mettler Toledo modelo Optimax™ 1001, incluindo as acima indicadas e as que serão descritas posteriormente. As sínteses foram realizadas conforme descrito na seção 4.2.1.

Após as sínteses, as misturas contendo solvente, monômeros, sais e polímeros tornaram-se viscosas e com coloração variando de amarelado (A0-S0 e A50-S0) a âmbar (A0-S10 e A0-S25). Depois de filtradas para remoção dos sais, as soluções poliméricas foram reservadas para estudo da sua estabilidade e os resíduos foram lavados para a realização de teste qualitativo posterior. Assim como discutido anteriormente, a presença do íon cloreto nos sais filtrados da solução polimérica é inerente à polimerização e pode ser considerada como um indicativo da sua ocorrência. Desta forma, novamente, a confirmação da presença de íon cloreto nos sais dos polímeros, por meio de ensaio qualitativo com íon  $\text{Ag}^+$ , forneceu evidência de que o processo de polimerização ocorreu segundo o mecanismo proposto.

Com o objetivo de se identificar as condições ótimas para a recuperação dos polímeros sintetizados, inicialmente testou-se a estabilidade das suas soluções na presença de DMAc+água, tolueno e água pura. As imagens dos testes de solubilidade realizados com o polímero A0-S0 nestes três sistemas solventes adicionados na proporção de 1:1 de solvente em relação à solução polimérica são apresentadas na Figura 70. Verifica-se que, assim como anteriormente, a adição de DMAc+água, tal como previsto na literatura de referência, levou a formação de uma emulsão estável. Contrariamente à experiência anterior, porém, a adição de tolueno na solução polimérica, não acarretou mudanças na sua estabilidade da solução, que se manteve translúcida. A adição de água pura apenas, por fim, causou grande desestabilização

da solução, com imediata precipitação do polímero da solução, o que permitiria a sua fácil recuperação.

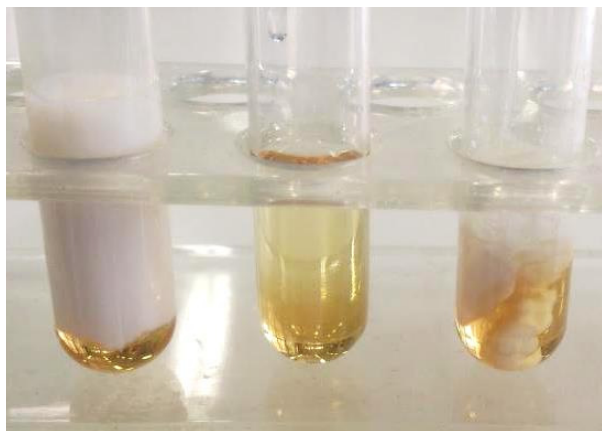


Figura 70: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S0 com os solventes DMAc+água, tolueno e água pura, respectivamente, na proporção de 1:1 de solvente em relação à solução polimérica.

À luz dos resultados e observações até aqui expostos, os resultados obtidos em ensaio de estabilidade da solução polimérica são facilmente compreendidos, uma vez que o polímero A0-S0, como já dito, não possui grupamentos sulfônicos. Os polímeros anteriormente sintetizados contavam com razoável teor de monômero SCFS, o que lhes conferia elevada polaridade, propiciando a precipitação da solução polimérica com tolueno. A ausência dos grupamentos sulfônicos no polímero faz com que o produto tenha uma baixa polaridade quando comparado com os anteriores. Desta forma, avaliando-se a baixa polaridade do polímero com a sua esperada elevada massa molar, a sua precipitação com água era esperada.

Ensaio de estabilidade da solução polimérica do A0-S0 são apresentados na Figura 71, desta vez utilizando-se apenas água nas proporções volumétricas de 1:1; 2:1 e 3:1 de água em relação à solução. A proporção de três partes de água para cada parte de solução se mostrou mais adequada e foi, portanto, empregada na recuperação posterior do polímero.

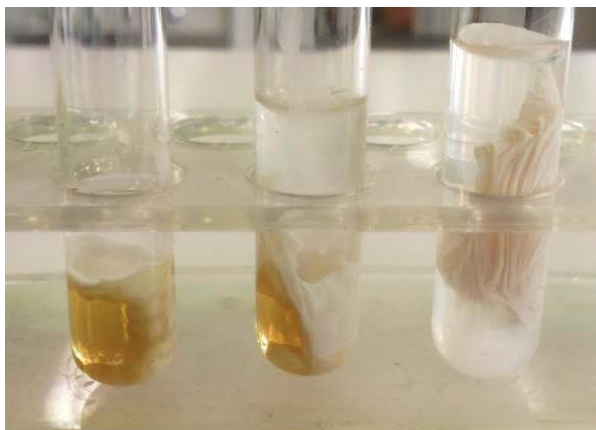


Figura 71: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S0 com água pura, nas proporções volumétricas de 1:1; 2:1 e 3:1 de água em relação a solução.

O segundo polímero sintetizado, identificado como A50-S0, também ausente de grupamentos sulfônicos e, portanto, de natureza bastante similar ao anterior, tal como esperado, apresentou resultados similares aos observados para o A0-S0. O polímero também foi recuperado da solução polimérica por meio da adição de água deionizada em proporção 3:1 de água em relação à solução. Tal efeito foi mais uma vez atribuído à natureza mais apolar desse polímero, resultado da ausência de monômeros sulfonados (SCFS) na cadeia polimérica.

Conforme anteriormente discutido, durante a etapa de caracterização do monômero ABFA comercial, suspeitou-se que a presença de substâncias com apenas um ponto de reação no composto pudessem interferir no andamento da reação de polimerização, atuando como um agente de terminação. Uma destas substâncias, a 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, derivada do rearranjo incompleto de compostos intermediários, foi identificada no composto por meio da análise cromatográfica. Apesar de não se dispor de informações a respeito do grau de polimerização, dispersão e massa molar média do polímero A50-S0, a sua síntese bem sucedida sugere que, a despeito das suspeitas iniciais, o emprego do monômero ABFA não tenha afetado negativamente o andamento da polimerização.

Depois de recuperados da solução polimérica, ambos os polímeros foram secos durante 24 horas à temperatura de 80 °C. Os materiais foram caracterizados por FTIR, e identificados como poli(arileno éter)es. O resultado obtido era esperado, já que os polímeros em questão foram sintetizados sem a inclusão de monômeros SCFS. No espectro de FTIR, este fato pode ser observado pela ausência das bandas características do monômero SCFS, já explicitadas anteriormente. Curiosamente, os espectros de ambos os polímeros são também bastante

semelhantes ao espectro obtido para o material recuperado da fase tolueno durante ensaio de extração líquido-líquido da solução do polímero A25-S25. Os três espectros mencionados, do polímero A0-S0, do polímero A50-S0 e do material recuperado na fase rica em tolueno do processo de extração líquido-líquido do polímero A25-S25 são apresentados na Figura 72, ilustrando as evidências acima relatadas.

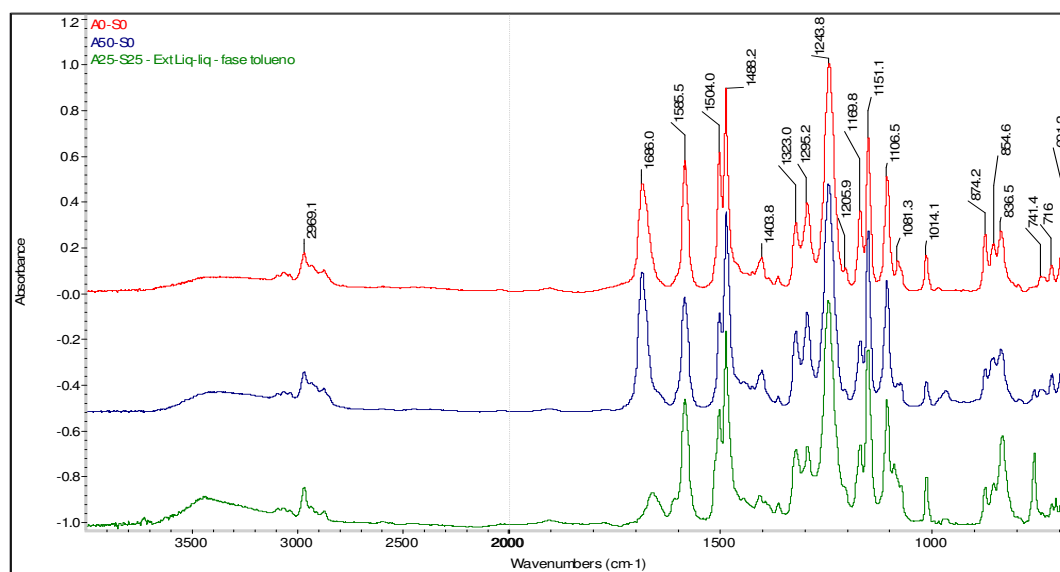


Figura 72: Espectros de absorção molecular no infravermelho para os polímeros A0-S0 (vermelho) do polímero A50-S0 (azul) e para o material recuperado da fase tolueno durante ensaio de extração líquido-líquido da solução do polímero A25-S25 (verde).

Previamente à síntese dos polímeros A0-S10 e A0-S25, visando à mitigação de mais uma variável identificada na síntese dos polímeros, o monômero SCFS foi repurificado e o seu pH foi cuidadosamente neutralizado. Como discutido anteriormente, o monômero SCFS é obtido por meio de um mecanismo de substituição eletrofílica aromática, empregando-se ácido sulfúrico fumegante como agente de sulfonação. Após a síntese, o monômero é recuperado e lavado com solução salina de NaCl, mas, como foi constatado, resíduos de ácido permaneceram no monômero e poderiam ter relação com os resultados parcialmente negativos encontrados até aqui nas sínteses dos polímeros. Após ressolubilizar o monômero já sintetizado e caracterizado, verificou-se um pH próximo a 4,5, que foi neutralizado a pH 7 com solução alcalina de NaOH 0,1mol.L<sup>-1</sup>. Após a neutralização, o monômero foi novamente recuperado por meio de precipitação com solução salina de NaCl, lavado e seco.

O SCFS foi novamente analisado e por meio da TG observou-se uma variação considerável do seu perfil de perda de massa e temperaturas de máxima degradação. Na Figura 73 são mostradas as curvas TG para o SCFS originalmente sintetizado e empregado nas sínteses anteriores e o mesmo material, porém, após a neutralização. Pôde-se observar uma redução da perda de massa do monômero neutralizado. Além disso, o perfil mais agudo do SCFS inicial com duas perdas de massa próximas e com temperatura de máxima da ordem de 552 °C e 577 °C foi modificado e a temperatura máxima de perda foi reduzida no material neutralizado para aproximadamente 517 °C.

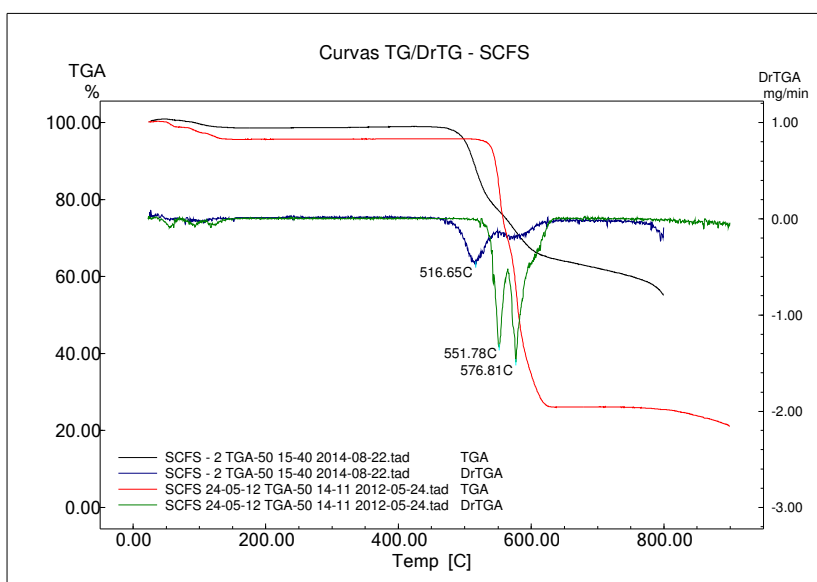


Figura 73: Sobreposição das curvas TG e DTG para o monômero SCFS antes (curva vermelha) e após neutralização (curva preta).

A síntese do polímero A0-S10 foi realizada segundo procedimento descrito na seção 4.2.1, utilizando-se as massas listadas na Tabela 8. Após o término do procedimento, a solução polimérica de coloração âmbar foi filtrada e a solução foi testada quanto a sua estabilidade frente a diferentes solventes. Inicialmente testou-se a estabilidade da solução frente à DMAc+água, água e tolueno. No caso dos dois primeiros solventes, verificou-se a formação de uma emulsão de coloração branca e aspecto leitoso estável. Contrariamente às constatações anteriores com os polímeros A0-S0 e A50-S0, o polímero A0-S10 não se precipitou de forma eficiente em água. Contrariando também o procedimento inicialmente desenvolvido para a recuperação dos polímeros sulfonados, quando das primeiras sínteses realizadas e já discutidas, a adição de tolueno não foi eficiente e o sistema permaneceu solúvel e estável,

conforme pode ser visto na Figura 74. Diante dos resultados negativos, outros solventes foram também avaliados em termos de potencial para a desestabilização da solução polimérica, tais como acetato de etila e éter dietílico, com resultados também insatisfatórios.



Figura 74: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S10 com os solventes DMAc+água, tolueno e água pura, respectivamente, na proporção de 1:1 de solvente em relação a solução polimérica.

Tomando como base os resultados anteriores, sobretudo com os polímeros A0-S0 e A50-S0, onde se constatou que a ausência do grupamento ácido sulfônico tem influência significativa sobre o comportamento do polímero em solução, decidiu-se por explorar a natureza ácida e iônica do polímero A0-S10. Tal efeito foi testado por meio de teste de desestabilização da solução com soluções iônicas de NaCl diluído, HCl diluído e NaOH diluído. Os ensaios foram realizados com as referidas soluções na proporção de 1:1, porém, as concentrações das substâncias nas soluções não foram controladas. Em todos os ensaios, novamente observou-se a formação de uma emulsão de coloração branca e aspecto leitoso e estável na temperatura ambiente. Avaliou-se, porém, o efeito da variação de temperatura no comportamento desses sistemas. As soluções foram resfriadas de 25 °C até próximo a 10 °C e aquecidas de 25 °C até aproximadamente 60 °C. O melhor resultado, em termos de recuperação do polímero, foi alcançado com a solução acidificada com HCl diluído em temperatura próxima de 50 °C, conforme pode ser visto na Figura 75, quando o polímero em solução se precipitou e pôde ser facilmente recuperado da solução polimérica.

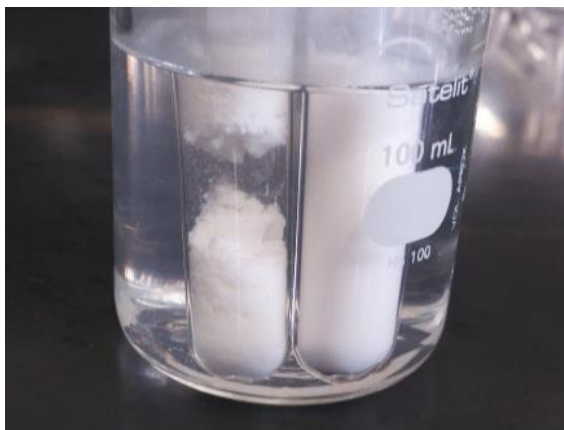


Figura 75: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S10 com HCl diluído e água, na proporção de 1:1 em relação à solução polimérica. Em detalhe à esquerda, solução ácida aquecida a 60 °C com a evidência de separação do polímero da solução.

Efeito similar foi conseguido com a solução do polímero A0-S25. Neste caso, porém, a solução de coloração castanho escuro foi desestabilizada em temperatura ambiente com a adição de HCl 1:3 em água, conforme ilustrado na Figura 75.

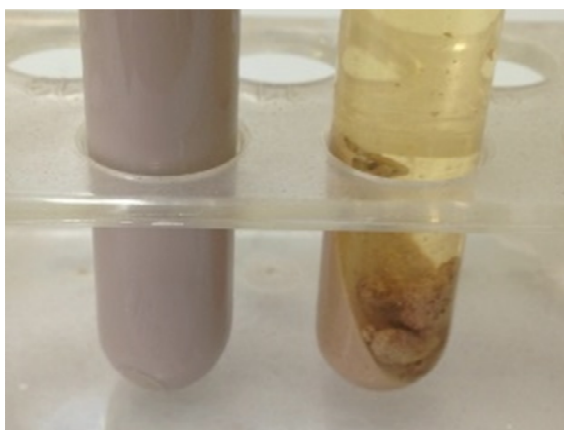


Figura 76: Ensaio de estabilidade da solução polimérica A0-S25 com água e HCl 1:3 em água, na proporção de 1:1 em relação à solução polimérica. Em detalhe à direita, o polímero precipitado da solução polimérica.

Desta maneira, foi verificado que os polímeros A0-S10 e A0-S25 apresentaram comportamentos distintos dos polímeros A0-S0 e A50-S0 com a adição de água, não podendo ser recuperados da mesma maneira. A recuperação do A0-S10 e do A0-S25 só foi possível com a utilização de solução ácida, a quente e em temperatura ambiente, respectivamente. Acredita-se que, nestas condições de elevada acidez e disponibilidade de espécies  $H_3O^+$ , os grupos sulfônicos inicialmente na sua forma salina, oriunda do monômero SCFS sintetizado nessa forma, seriam convertidos à sua forma ácida por meio de um processo de troca catiônica

---

do íon  $\text{Na}^+$  pelo íon  $\text{H}^+$ . Neste processo, os íons  $\text{Na}^+$  ionicamente ligados aos grupos sulfônicos seriam trocados pelos íons  $\text{H}^+$  da solução, produzindo ácido sulfônico, um ácido reconhecidamente fraco e com um baixo grau de ionização. Desta maneira, os grupos inicialmente presentes na forma de íons sulfonatos e  $\text{Na}^+$ , seriam substituídos pelo ácido sulfônico presente preferencialmente na sua forma não ionizada. A substituição das cargas formais por cargas parciais reduzem as interações íon-íon e íon-dipolo, em favor de interações dipolo-dipolo. Com isso, a natureza polar do polímero como um todo seria diminuída, permitindo a sua recuperação da solução por meio de filtração.

A análise espectroscópica via FTIR dos polímeros sintetizados revelou a natureza do polímero, sendo o material positivamente identificado com base nas bibliotecas do software de análise (Software Ominic V8.2, biblioteca “HR Polymer Additives and Plasticizers”) como poli(arileno éter sulfona)s. Algumas bandas características (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; VOGEL, 1994) das SPAES foram observadas em todos os polímeros sintetizados:  $1244\text{ cm}^{-1}$  (v éter aromático),  $1323\text{ cm}^{-1}$  e  $1151\text{ cm}^{-1}$  (v  $-\text{SO}_2$ ),  $1504\text{ cm}^{-1}$  (v anel),  $1488\text{ cm}^{-1}$  (v  $\text{CH}_3$  assim.),  $1014\text{ cm}^{-1}$  e  $836\text{ cm}^{-1}$  (-CH fora do plano). A banda observada em  $1235\text{ cm}^{-1}$ , característica de grupamentos de éter aromático, pôde novamente ser observada. As bandas observadas em torno de  $1686\text{ cm}^{-1}$  foram definidas como residuais do solvente empregado nas sínteses, NMP.

Com base em todos os resultados até aqui analisados, um novo conjunto de amostras para a reticulação foi definido. Tomando-se por referência os resultados anteriores, foram preparadas soluções poliméricas contendo 3% e 1,5% de BPO e mantendo-se os 10% de polímeros, conforme anteriormente realizado. Visando a mitigação do efeito de precipitação do BPO, anteriormente verificado, o processo de secagem da membrana foi também modificado, evaporando-se o solvente de maneira mais lenta antes de levar à amostra a estufa nas condições previstas para a reticulação. Após o preparo das soluções, elas foram divididas entre tubo de ensaio fechado com rosca e placa de Petri (5mL + 5mL). O processo foi realizado para dois polímeros, o A50-S0 recém sintetizado e o A25-S25 anteriormente sintetizado e já testado. As massas de cada polímero e de BPO empregado em cada solução são apresentadas na Tabela 9:

Tabela 9: Massas de polímeros e BPO empregadas nos ensaios de reticulação.

Identificação sistemas		Massa polímero (g)	Massa BPO (g)	Volume DMAc (mL)
A50-S0	1,5% BPO	1,0014	0,1500	10
	3,0% BPO	1,0028	0,3006	
A25-S25	1,5% BPO	1,0001	0,1508	10
	3,0% BPO	1,0034	0,3017	

As soluções reservadas nos tubos de ensaio (purgados com N<sub>2</sub> por 5 minutos) foram aquecidas a 80 °C por 48 horas. Após este processo verificou-se que o polímero A50-S0 contendo 3,0% BPO apresentou aspecto gelatinoso, conforme mostra a Figura 77. O polímero A50-S0 contendo apenas 1,5% BPO, diferentemente do anterior, apresentou apenas a presença de pequenos fragmentos de aspecto lamelar em suspensão no líquido, enquanto ambos os sistemas do polímero A25-S25 contendo 3,0% e 1,5% de BPO não apresentaram alterações de aspecto na solução.



Figura 77: Aspecto gelatinoso formado pelo sistema A50-S0 contendo 3,0% de BPO após aquecimento a 80 °C por 48 horas.

As amostras separadas em Placa de Petri foram mantidas em repouso sobre a bancada por 5 dias. Posteriormente, elas foram secas a 60 °C por 6 horas, antes de serem aquecidas a 120 °C por 12 horas para a realização da reticulação. Após este processo, os materiais secos em placas de Petri apresentaram aspecto vítreo, translúcido e homogêneo, sem precipitação de BPO, porém, com característica frágil e quebradiços ao esforço de compressão e tração. A ausência de grânulos precipitados de BPO da solução demonstra que o processo de pré-secagem foi eficiente para estabilizar a solução e evitar a precipitação do BPO da solução polimérica. Este efeito é importante, pois mantém polímero e BPO em contato íntimo na

solução sólida formada após a completa evaporação do solvente, propiciando as condições necessárias para a reticulação.

Os polímeros reticulados foram testados quanto à sua solubilidade em água quente e em DMAc na temperatura ambiente. Os sistemas formados pelo polímero A50-S0 contendo 3,0% e 1,5% de BPO permaneceram estáveis em ambos os solventes. Os sistemas formados pelo polímero A25-S25 contendo 3,0% e 1,5% de BPO não se solubilizaram em água quente, apesar de se fragmentaram em pequenos grãos, porém, se solubilizaram completamente em DMAc.

A Figura 78 apresenta os espectros de FTIR para o polímero A25-S25-NR-Na além dos polímeros reticulados A25-S25-R-Na com 3,0% e 1,5% de BPO. Os espectros apresentados são típicos e possuem todas as bandas de interesse já apresentadas em análises anteriores. A análise comparativa dos três espectros não sugere mudança substancial das bandas associadas à reticulação, exceto pela banda observável no número de onda igual a aproximadamente  $1710\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída aos grupos carbonila presentes no BPO.

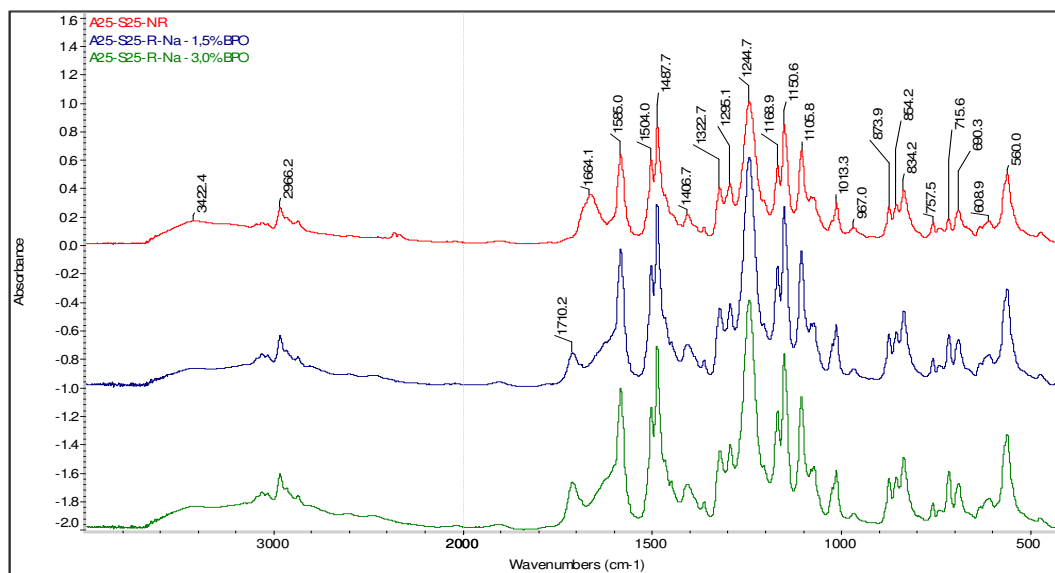


Figura 78: Espectros de FTIR para os polímeros A25-S25-NR (vermelho) e para os polímeros A25-S25-R reticulados com 1,5% de BPO (azul) e 3,0% de BPO (verde).

Os resultados obtidos sugerem que o procedimento descrito e empregado para a reticulação dos polímeros seja eficiente, sobretudo no caso do polímero A50-S0, que apresentou boa estabilidade em ambos os testes de solubilidade. Por outro lado, o mesmo procedimento

aplicado aos sistemas do polímero A25-S25 não apresentou os mesmos resultados, já que ambos os sistemas foram estáveis em água, porém, solúveis em DMAc. Desta forma, acredita-se que estes polímeros possuem uma baixa densidade de reticulação, o suficiente apenas para estabilizar o polímero em água, mas não o suficiente para torná-lo insolúvel no solvente DMAc. A grande diferença entre os polímeros empregados nesses experimentos é a presença do monômero SCFS no polímero A25-S25, ausente no polímero A50-S0. Este fato sugere a existência de algum efeito deste monômero que, no polímero, atua de forma negativa sobre o processo de reticulação.

O BPO empregado nos sistemas acima como agente de reticulação, é uma substância instável, altamente reativa e que se decompõe produzindo radicais livres. Mesmo isolado, o BPO se decompõe tão rapidamente quanto maiores forem as temperaturas de armazenamento. Enquanto o tempo de meia vida do BPO é de cerca de uma hora à temperatura de 92 °C, é de apenas um minuto a 131 °C (Cambridge Polymer Group, 2015). O mecanismo de decomposição radicalar foto ou termicamente iniciado do BPO, produzindo radicais benzílicos, é ilustrado na Figura 79.

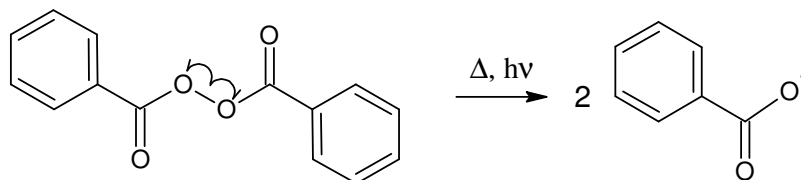


Figura 79: Mecanismo de decomposição radicalar foto ou termicamente iniciada do peróxido de benzoíla.

No processo de reticulação, os radicais benzílicos produzidos da decomposição do BPO atuam sobre os grupos alila, presentes nos monômeros ABFA, como um iniciador para uma reação de poliadição iniciada por radicais livres. A tendência deste radical para ganhar um elétron adicional, a fim de formar um par de elétrons e estabilizar-se, o torna altamente reativo e com tendência a atacar uma ligação de outra molécula, sobretudo ligações  $\pi$ . Deste ataque, porém, a segunda molécula emergirá com um novo elétron desemparelhado, ou seja, outro radical livre.

Além da temperatura, segundo Bollinger e colaboradores (1977), o BPO é instável na presença de certas substâncias ácidas. Em ensaios de estabilidade de armazenamento a 30 °C e a 40 °C, o BPO foi decomposto em um mês na presença de agentes quelantes ácidos. Os

---

autores mostraram que a eliminação de agentes quelantes e a adição de hidróxido de sódio nas preparações de géis (fármacos) reduziu a degradação do BPO. A relação de instabilidade do BPO na presença de ácidos de Lewis foi também estudada por Sivaram e colaboradores (1980) que relataram a sua rápida decomposição na presença de um agente eletrófilo, ou receptor de elétrons, formando uma ligação covalente coordenada com a substância.

Os dados acima, sobretudo os relatos sobre a instabilidade quando em contato com ácidos de Lewis, como os íons  $H_3O^+$ , por exemplo, sugerem uma provável correlação entre o monômero SCFS e a relativa pouca eficiência de reticulação observada nos polímeros. Uma vez que o monômero empregado na síntese foi previamente neutralizado, esta correlação, a princípio, poderia estar relacionada a dois fatos: i) o seu grupamento ácido sulfônico, que apesar de ser um ácido fraco, ainda assim é um ácido; e ii) na imposição ao polímero contendo SCFS de ser recuperado com solução ácida. Conforme discutido, o emprego do monômero SCFS implica que o polímero obtido seja recuperado da solução polimérica com o emprego de ácido clorídrico concentrado. Apesar de volátil, resíduos de ácido foram verificados nos polímeros sintetizados com SCFS e recuperados com ácido, apesar da extensiva etapa de secagem aplicada. A presença, mesmo que residual, de íons eletrofílicos, segundo relatos (SIVARAM; SINGHAL; BHARDWAJ, 1980; BOLLINGER; LEWIS; MENDEZ, 1977), pode ter atuado nas soluções polímero+BPO, decompondo o BPO em detrimento da sua atuação como iniciador da reticulação, afetando de maneira negativa, portanto, a eficiência do processo conduzido.

### **5.2.2 Síntese e caracterização dos polímeros e membranas**

A partir dos resultados obtidos preliminarmente acerca da rota de síntese a ser empregada para as SPAES desejadas, procedeu-se a síntese dos polímeros e posteriormente a confecção das membranas inicialmente planejadas. Conforme seção 4.2.3, onde os sistemas poliméricos em estudo foram descritos, foi planejada a síntese de nove polímeros, contendo diferentes proporções molares de monômeros sulfonados e reticuláveis, para promover diferentes graus de sulfonação e graus de reticulação aos materiais obtidos. Os nove polímeros foram escolhidos com base em um planejamento de experimentos, com dois fatores e três níveis, no formato de um planejamento do tipo  $2^3$ , conforme Figura 35, apresentada na seção 4.2.3.

Com já explicitado anteriormente, a proporção dos monômeros funcionalizados (ABFA e SCFS) é vinculada a dos monômeros base (BFA e CFS), logo, o aumento da quantidade aplicada de um monômero, necessariamente faz reduzir a quantidade do outro monômero na mesma quantidade absoluta. Isso ocorre, pois, devido à característica da reação em etapas, cada tipo de monômero é adicionado alternadamente à cadeia polimérica, de forma que a quantidade dos monômeros é fixa. Desta forma, pode-se dizer que, em relação aos monômeros, têm-se apenas dois fatores, que neste caso foram escolhidos como os teores dos monômeros ABFA e SCFS. Para cada fator, três níveis foram aplicados, sendo 25%, 50% e 75% molar destes monômeros em relação ao seu homólogo não funcionalizado. Assim, os nove sistemas poliméricos indicados para as sínteses que se seguiram foram escolhidos com o objetivo de cobrir uma ampla gama dentre as diversas composições possíveis de polímero, dadas as “n” possíveis combinações dos quatro monômeros empregados. Os sistemas possibilitaram estudar, de uma forma panorâmica, o comportamento e características dos sistemas e avaliar possíveis tendências de comportamento, assim como os efeitos isolados e cumulativos dos diferentes graus de reticulação e de sulfonação aplicados aos polímeros.

Com base nas massas molares de cada monômero, conforme abaixo descrito, e nas proporções preestabelecidas, as massas de cada monômero necessárias para a realização das sínteses dos nove polímeros programados foram calculadas. Na Tabela 10 são mostradas as massas e o respectivo número de moles de cada monômero empregado nas sínteses realizadas conforme descrito na seção 4.2.3.

- BFA: 228,29 g.mol<sup>-1</sup>;
- ABFA: 308,40 g.mol<sup>-1</sup>;
- CFS: 287,16 g.mol<sup>-1</sup>;
- SCFS: 491,14 g.mol<sup>-1</sup>.

Tabela 10: Proporção de massa e número de moles de cada monômero nas sínteses dos nove sistemas poliméricos estudados.

	BFA		ABFA		CFS		SCFS		Massa esperada (g)	Massa obtida (g)	Rendim. mássico (%)
	Massa (g)	n (mmols)	Massa (g)	n (mmols)	Massa (g)	n (mmols)	Massa (g)	n (mmols)			
A25-S25-NR-Na	6,8486	30,00	3,0840	10,00	8,6149	30,00	4,9114	10,00	23,4589	21,32	91%
A25-S50-NR-Na	6,8494	30,00	3,0964	10,04	5,7468	20,01	9,8238	20,00	25,5164	22,56	88%
A25-S75-NR-Na	6,8486	30,00	3,0905	10,02	2,8721	10,00	14,7348	30,00	27,5460	21,70	79%
A50-S25-NR-Na	4,5667	20,00	6,1817	20,04	8,6166	30,01	4,9118	10,00	24,2768	20,43	84%
A50-S50-NR-Na	4,5657	20,00	6,1680	20,00	5,7432	20,00	9,8228	20,00	26,2997	24,38	93%
A50-S75-NR-Na	4,5663	20,00	6,1898	20,07	2,8752	10,01	14,7344	30,00	28,3657	24,01	85%
A75-S25-NR-Na	2,2830	10,00	9,2566	30,01	8,6151	30,00	4,9119	10,00	25,0666	22,45	90%
A75-S50-NR-Na	2,2834	10,00	9,4376	30,60	5,7435	20,00	9,8232	20,00	27,2877	19,85	73%
A75-S75-NR-Na	2,2834	10,00	9,2525	30,00	2,8725	10,00	14,7351	30,00	29,1435	28,36	97%

Partindo das massas iniciais de cada monômero, a massa esperada de polímero é calculada como o somatório das massas dos monômeros, e representa a massa hipotética do polímero purificado com 100% de incorporação dos monômeros. Com base nesta massa hipotética e na massa real de polímero, obtida após as etapas de purificação, recuperação e secagem, o rendimento mássico de cada síntese foi calculado como a razão entre a massa real e a massa esperada. Os rendimentos mássicos obtidos desta maneira são apresentados na Tabela 10. Pode-se perceber que rendimentos sempre superiores a 70% foram obtidos em todas as sínteses realizadas, o que representa níveis razoáveis de rendimento, uma vez que as sínteses não foram orientadas e dirigidas com vistas à obtenção de um alto rendimento, mas sim para estudo da rota de síntese e dos polímeros obtidos. Ressalta-se, ainda, que foi verificado posteriormente, por meio de análise por FTIR, TG e DSC, a presença de solvente residual da síntese nos polímeros obtidos, NMP, que possui elevada temperatura de ebulição (202°C a 760 mmHg e 81-82°C a 10 mmHg (SIGMA-ALDRICH, 2016)). Mesmo sob as severas condições de secagem impostas aos polímeros, o solvente não foi completamente removido dos materiais. Além disso, alguns polímeros podem apresentar tendências higroscópicas, sobretudo aqueles com teor relativo de monômero SCFS mais elevado, devido à presença dos grupos sulfônicos, altamente polares.

Os polímeros sintetizados apresentaram aparências distintas, como esperado. Todos os polímeros apresentaram coloração tendendo de amarelado para castanho. Pôde-se observar que quanto maior o teor de SCFS presente nos polímeros, mais intensa é a coloração castanha apresentada. Enquanto aspecto, porém, foi verificado que os polímeros A25-S25-NR-Na,

A50-S25-NR-Na, A50-S50-NR-Na, A75-S25-NR-Na e A75-S75-NR-Na apresentaram-se com aspecto rígido, frágil e pulverulento, enquanto os polímeros A25-S50-NR-Na, A25-S75-NR-Na, A50-S75-NR-Na e A75-S50-NR-Na apresentaram características de materiais super- viscosos, ou seja, rígidos e frágeis ao impacto, porém, com escoamento lento quando em repouso ou sob pressão.

Os polímeros sintetizados foram submetidos ao processo de reticulação, tal como descrito na seção 4.2.2. Previamente à reticulação, porém, os polímeros foram solubilizados em solventes apropriados e neutralizados com solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Tal procedimento foi adotado em todos aqueles polímeros que foram recuperados das suas respectivas soluções por meio de desestabilização com solução ácida. Esta etapa teve como objetivo mitigar o efeito desestabilizante de possíveis resíduos ácidos remanescentes nos polímeros sobre o agente de reticulação empregado, o BPO. As massas de cada polímero, a descrição das misturas solventes empregadas nas dissoluções e os valores de pH inicial e final, estão mostrados na Tabela 11. Tal como pressuposto, pode-se perceber que em todos os sistemas dotados de monômero SCFS, o pH inicial da solução polimérica apresentou-se bastante ácido.

Tabela 11: Detalhamento dos sistemas poliméricos neutralizados para o processo de reticulação.

Sistema	Massa de polímero (g)	Solução DMAc+H <sub>2</sub> O (mL)	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
A25-S25-NR-Na	2,0705	10+5	2,746	7,015
A25-S50-NR-Na	2,0094	10+10	2,357	6,971
A25-S75-NR-Na	2,3162	10+10	2,41	6,984
A50-S25-NR-Na	2,035	10+5	2,95	6,996
A50-S50-NR-Na	2,9995	10+10	2,605	7,012
A50-S75-NR-Na	2,0062	10+10	2,01	6,985
A75-S25-NR-Na	1,9898	10+5	2,805	6,994
A75-S50-NR-Na	1,9944	10+5	2,54	6,994
A75-S75-NR-Na	2,0887	10+10	2,789	6,973

Com vistas à caracterização posterior, uma vez neutralizadas, as soluções poliméricas foram divididas em uma fração preservada na forma não reticulada (NR), a qual não foi exposta ao agente reticulante, e em uma fração que seguiu para a reticulação (R). Estas soluções foram expostas ao agente de reticulação, conforme descrito na seção 4.2.2, produzindo membranas reticuladas, ainda que na forma salina (R-Na). Após resfriamento, todas as membranas reticuladas exibiram aspecto vítreo, frágeis e quebradiças. Observou-se, ainda, que durante o

---

processo de resfriamento, as membranas apresentaram contração não uniforme, produzindo um grande número de trincas, que resultou em um material amplamente fragmentado.

Em seguida, estas membranas reticuladas (R-Na) foram tratadas com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em ebulição por 2 horas, visando a troca catiônica dos íons  $\text{Na}^+$  presentes nos sítios sulfônicos dos polímeros pelos íons  $\text{H}^+$  da solução. A acidez residual deste processo foi retirada por meio da decocção das membranas em água em ebulição por 24 horas, sendo secas sob vácuo a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, produzindo membranas já na forma ácida (R-Ac).

Durante este processo de troca ácida, porém, verificou-se que os polímeros A25-S50-R-Na, A25-S75-R-Na, A50-S75-R-Na, A75-S50-R-Na solubilizaram-se completamente quando a quente, indicando claramente a ineficiência do processo de reticulação nestes materiais. Estes polímeros, ora intitulados reticulados passaram a ser identificados como A25-S50-RN-Na, A25-S75-RN-Na, A50-S75-RN-Na, A75-S50-RN-Na, devido aos resultados negativos obtidos. Novas tentativas de reticulação destes materiais foram realizadas, solubilizando-os em água e novamente neutralizando-os ou mesmo alcalinizando-os, porém, os materiais novamente apresentaram os mesmos resultados. Estes resultados inesperados motivaram uma retro investigação com o objetivo de se compreender os possíveis motivos da não reticulação somente destes materiais.

Conforme será posteriormente discutido, as análises por FTIR, DSC e TG não revelaram distinções nesses quatro polímeros, que pudessem predizer os resultados negativos da reticulação. Não obstante, como acima mencionado, estes mesmos quatro polímeros se destacaram dos demais, devido à diferença de aparência.

A única variável identificada, a princípio, presente neste grupo de quatro polímeros em relação aos demais, seria o monômero SCFS. A princípio, uma quantidade de SCFS suficiente para a síntese de todos os polímeros pretendidos foi sintetizada, como já relatado. Porém, parte deste material foi empregada nas sínteses preliminares, não planejadas inicialmente, mas necessárias para o entendimento dos fenômenos e variáveis presentes na síntese destes polímeros. Desta maneira, durante a síntese dos polímeros oriundos do planejamento de experimentos, uma nova batelada de SCFS precisou ser produzida. Este novo monômero foi, tal como antes, caracterizado e inicialmente nenhum indício que sugerisse diferença entre este

e o anterior foi identificado. Apesar disso, os quatro polímeros sintetizados com este novo material apresentaram este comportamento irregular durante o processo de reticulação.

### Análise dos espectros de FTIR

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho para o monômero SCFS inicialmente sintetizado e aquele produzido posteriormente são apresentados na Figura 80. É possível, perceber por meio deles, que todas as bandas características do SCFS estão presentes no novo SCFS, com número de onda e intensidade de absorção compatíveis com o primeiro.

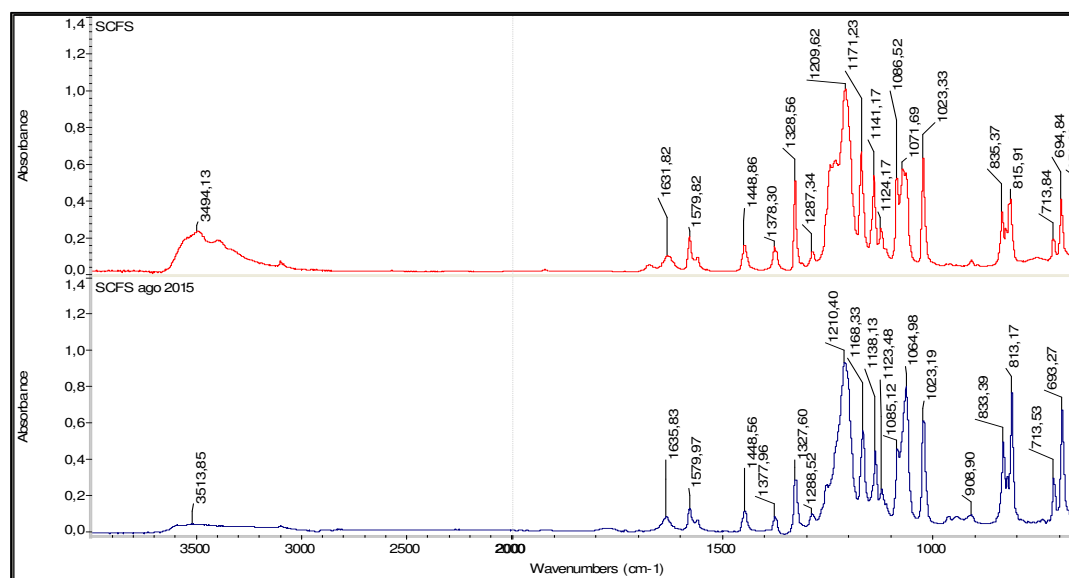


Figura 80: Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho para o monômero SCFS inicialmente sintetizado (vermelho) e aquele produzido posteriormente (azul).

Da mesma forma que o SCFS foi neutralizado antes da sua utilização nas primeiras sínteses, o novo SCFS também foi. As curvas TG obtidas para o SCFS inicial já neutralizado e para o novo SCFS neutralizado são apresentadas na Figura 81. Pode-se perceber a existência de uma diferença nos perfis de perda de massa e nas temperaturas de máxima decomposição. O material recém-produzido apresentou uma maior estabilidade térmica, com temperatura de máxima decomposição de 540 °C e perfil mais agudo, 24 °C superior à do composto anterior. Esta variação, embora indique diferenças entre os materiais, não foi considerada surpreendente, haja vista que se tratava de materiais sintetizados em bancada, possivelmente com pequenas diferenças em termos de, por exemplo, grau de sulfonação.

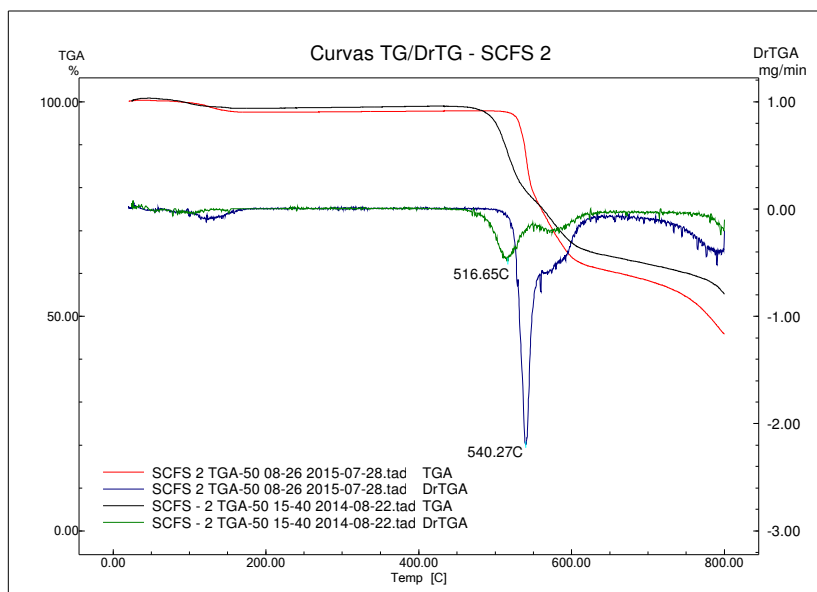


Figura 81: Curvas TG para o SCFS inicial (curva preta) e para o novo SCFS (curva vermelha) neutralizados.

Analisando-se os espectros de absorção molecular no infravermelho para os polímeros<sup>(5)</sup> obtidos, pouca informação pode ser obtida acerca do problema acima mencionado. Na Figura 82 são apresentados os espectros de absorção molecular no infravermelho para a série de polímeros A25-S25-R-Na, A25-S50-RN-Na e A25-S75-RN-Na, ou seja, uma série formada por polímeros com a mesma quantidade de monômero ABFA, porém, quantidades crescentes de monômeros SCFS, sendo que os dois últimos não se reticularam durante o processo de reticulação. Por meio da sua análise, pode-se perceber a presença das bandas características da incorporação do monômero SCFS no polímero, principalmente pelo aumento discreto da intensidade de absorção da banda de número de onda próximo a  $1203\text{ cm}^{-1}$  e  $1467\text{ cm}^{-1}$  e na inversão de intensidade das bandas entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Apesar de o aumento de intensidade destas bandas indicarem o aumento proporcional<sup>(6)</sup> da incorporação do monômero SCFS, nada pode ser afirmado sobre a sua proporção real no polímero formado, o que será mais adiante discutido por meio dos valores de IEC.

<sup>5</sup> Todos os espectros de absorção molecular na região do infravermelho obtidos para os polímeros em estudo, seja na sua forma não reticulada ou nas formas reticulas salinas ou ácidas, além de sobreposições úteis à sua interpretação, podem ser encontrados no ANEXO B.

<sup>6</sup> De acordo com a lei de Beer-Lambert, a quantidade de luz absorvida (absorbância) é proporcional a “concentração” da espécie em estudo, considerando-se fixo o caminho ótico e a absorvidade molar do sistema.

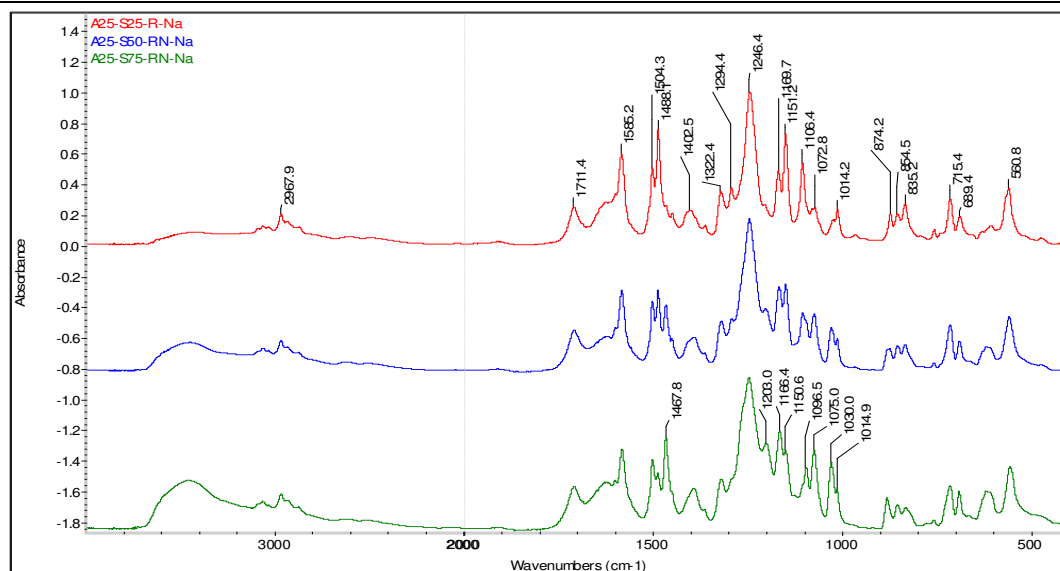


Figura 82: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A25-SX-X-Na.

Analisando-se a incorporação do monômero ABFA, na Figura 83 são apresentados os espectros de FTIR para a série de polímeros A25-S25-R-Ac, A50-S25-RN-Ac e A75-S25-RN-Ac, ou seja, uma série formada por polímeros com a mesma quantidade de monômero SCFS, porém, quantidades crescentes de monômeros ABFA, todos já reticulados e na sua forma ácida. Pode-se perceber dentre eles que a única banda a se destacar, com um discreto aumento relativo de intensidade de absorção frente às demais, é a banda próxima a  $967\text{ cm}^{-1}$ , sendo tomada, portanto, como indicadora da incorporação crescente deste monômero nos polímeros. Apesar disso, assim como no caso do monômero SCFS, associar a intensidade de absorção desta banda à proporção real do monômero no polímero seria prematuro. Tal efeito será mais detalhadamente discutido por meio dos resultados de fração de gel, absorção de água e inchamento.

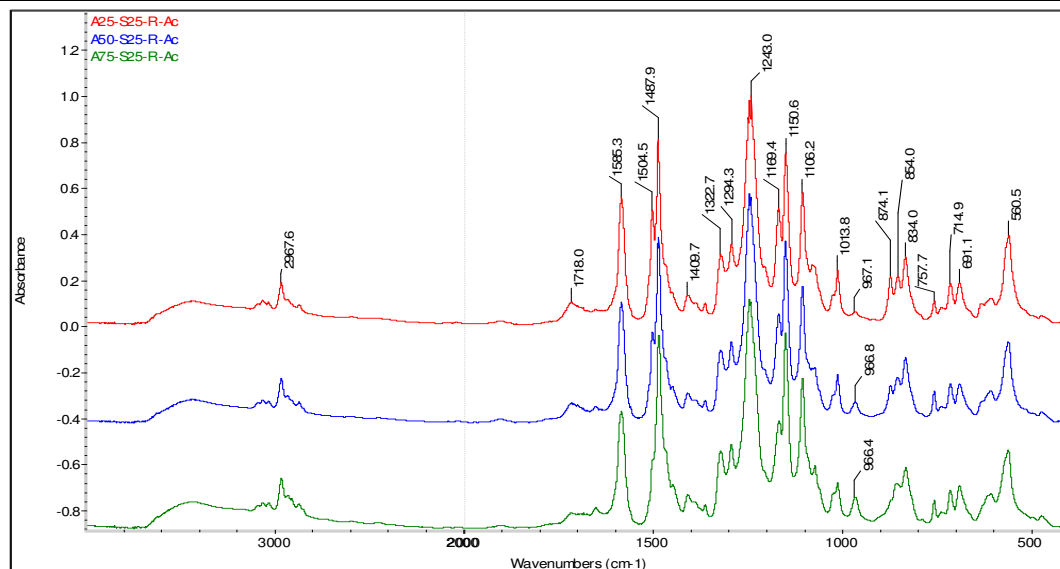


Figura 83: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série AX-S25-X-Ac.

Relacionar a intensidade da banda característica do ABFA a sua incorporação no polímero pode ser precipitado, porém, é possível analisar a sua relação com a eficiência do processo de reticulação. A relação entre a intensidade da banda a  $967\text{ cm}^{-1}$  para os polímeros reticulados e não reticulados, pode ser visualizada pela observação da Figura 84. Nela são apresentados os espectros de FTIR para a série de polímeros A75-S25-R-Na, A75-S50-RN-Na e A75-S75-R-Na, ou seja, uma série formada por polímeros com quantidade máxima de monômero ABFA e quantidades crescentes de monômeros SCFS. Além das bandas características dos monômeros SCFS, conforme discutido anteriormente, chama a atenção a banda de absorção atribuída ao monômero ABFA. Partindo do princípio que todos os polímeros apresentados na figura, teoricamente possuem a mesma proporção de monômero ABFA, esperar-se-ia uma intensidade de absorção similar da banda em  $967\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se, porém, no polímero A75-S50-RN-Na uma intensidade de absorção menor do que a observada nos demais polímeros reticulados apresentados. Tal evidência, apesar de tênue devido à natureza da técnica, pode estar associada à dificuldade de reticulação do polímero RN. Desta maneira, a identificação do grupo molecular associado a esta banda é crucial para a compreensão das causas da não reticulação dos polímeros acima. A tentativa de identificação da banda via banco de dados de bandas de absorção molecular no infravermelho, porém, não foi capaz de indicar, com relativo grau de confiança, a origem ou natureza da banda, ficando esta caracterização pendente e dependente de outras técnicas analíticas, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN).

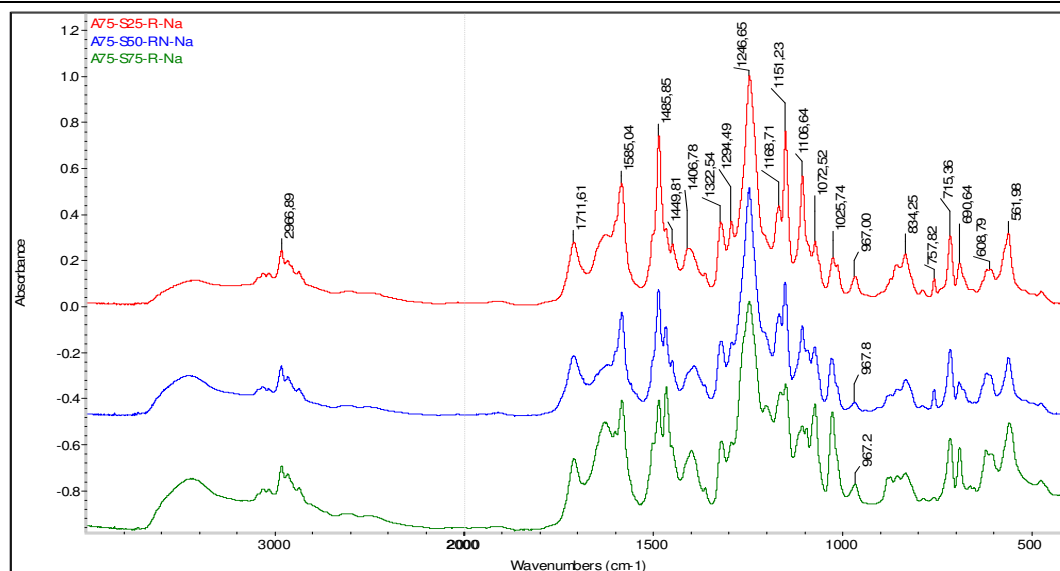


Figura 84: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A75-SX-X-Na.

A análise espectroscópica por FTIR traz ainda maiores informações a respeito do processo de reticulação. Na Figura 85 são apresentados os espectros de absorção molecular para a série de polímeros A50-S50 nas suas formas NR-Na, R-Na e R-Ac, ou seja, uma série formada por um mesmo polímero, porém, nas três formas produzidas, não reticulada e reticulada na forma salina e ácida, respectivamente.

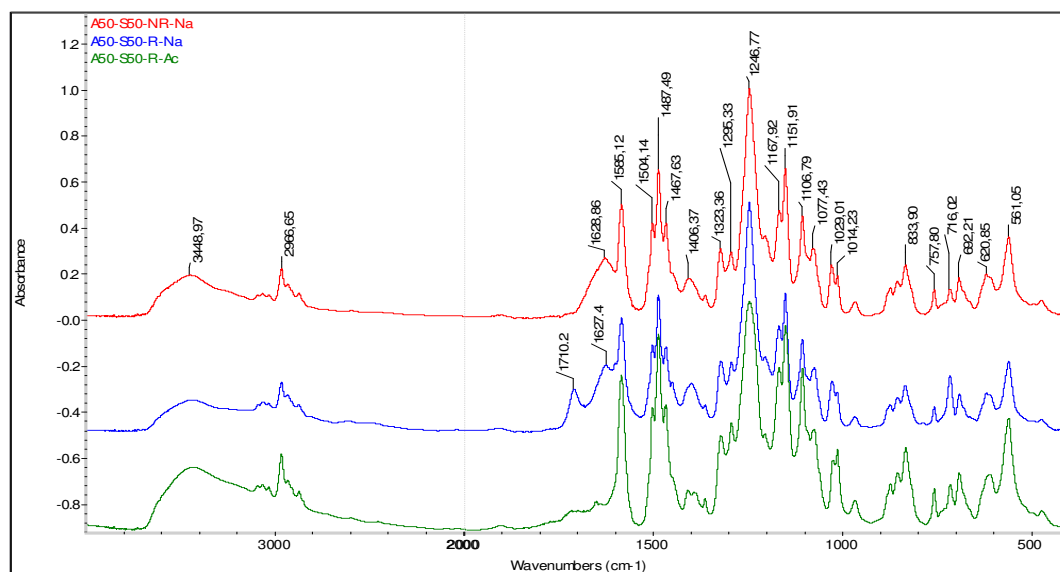


Figura 85: Sobreposição dos espectros de absorção molecular para as amostras da série A50-S50-X-Na.

---

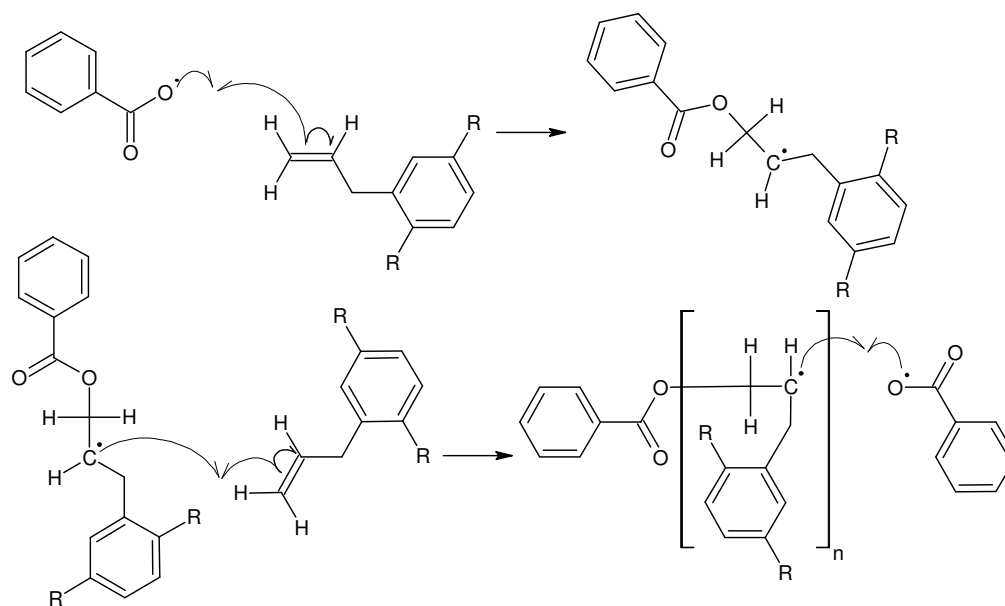
Chamam à atenção as bandas em torno de  $1629\text{ cm}^{-1}$  e  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Dado que a banda em  $1629\text{ cm}^{-1}$  está presente apenas nos polímeros NR-Na e R-Na, ou seja, antes da realização do processo de troca ácida, esta foi associada à estrutura salina do grupo sulfônico, apesar de ela não ser tão proeminente no monômero SCFS isolado. Este fato sugere que os polímeros apresentaram, ainda, alguma proporção de grupamentos sulfônicos na sua forma salina, mesmo tendo sido recuperados da solução polimérica por meio de inversão de fase com solução ácida, realizando a troca do íon  $\text{Na}^+$  pelo íon  $\text{H}^+$  nos sítios sulfônicos.

Avaliando-se o método empregado para a recuperação do polímero, tem-se que uma vez vertida a solução polimérica na solução ácida, pequenos flocos de polímero imediatamente se precipitaram. Sugere-se, pois, que desta precipitação uma camada polimérica densa e não porosa tenha sido formada, encapsulando uma porção de polímero na sua forma salina, impedindo-o do contato mais íntimo com a solução, mesmo sob agitação vigorosa. Após a produção do material reticulado e a realização do processo de troca ácida, esta banda teve a sua intensidade bastante diminuída no polímero R-Ac, indicando que neste processo sim, a exposição prolongada e a quente à solução ácida, tenha efetuado a troca iônica e promovido o polímero à sua forma ácida de maneira eficiente.

Por fim, a banda de absorção molecular em torno de  $1711\text{ cm}^{-1}$  é nitidamente observável apenas no polímero reticulado na sua forma salina. Esta banda foi associada ao BPO, mais precisamente às bandas de grupos carbonila oriundas de resíduos de BPO ainda presentes no polímero após o processo de reticulação, conforme ilustrado na Figura 79. A ausência desta banda no polímero não reticulado decorre do fato de que estes polímeros não foram expostos ao agente de reticulação. No polímero reticulado na forma ácida, porém, a redução da intensidade de absorção desta banda, mais uma vez está associada ao processo de troca ácida, que durante aquecimento pode ter promovido a sua lixiviação. A presença “tímida” da banda no espectro do polímero já na sua forma ácida não é um bom indicativo do processo de reticulação.

Na prática, durante o processo de reticulação, o BPO atua como iniciador de um processo de polimerização por adição nas insaturações presentes nos radicais alila, adicionados à cadeia principal do polímero por meio dos monômeros ABFA. Este processo cria uma “ponte” de ligações covalentes entre os grupos alila de moléculas vizinhas ou mesmo de sítios distintos de uma mesma molécula, formando uma rede de ligações inter e intramoleculares. O tamanho

destas pontes, ou o grau de polimerização alcançado por este processo, porém, acredita-se ser muito prejudicado por efeitos estéricos exercidos pelas cadeias principais dos polímeros envolvidos, bastante volumosas. De fato, acredita-se que o impedimento estérico, oriundo dos átomos presentes na cadeia polimérica, limitem este processo de forma que, na prática, apenas dímeros ou trímeros sejam formados entre as cadeias poliméricas e não polímeros propriamente ditos. De qualquer forma, como mostrado na Figura 86, o radical benzílico, produto da decomposição do BPO e iniciador da reação, fica ligado à cadeia polimérica, analogamente a um iniciador que permanece nas extremidades da cadeia polimérica durante processos de adição. Assim, junto ao radical benzílico, o grupo carbonila também se liga ao polímero e deveria ser, portanto, observável no espectro de FTIR dos polímeros reticulados, mesmo na sua forma ácida.



R. = Cadeia principal do polímero

Figura 86: Mecanismo de iniciação, crescimento e terminação por aniquilação promovido pelo radical benzílico no processo de adição.

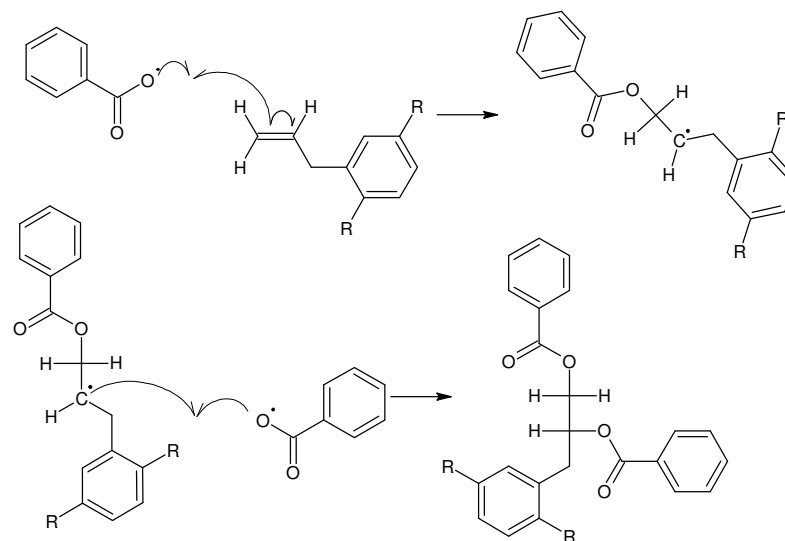
É sabido que o estiramento da ligação dupla C=O do grupo carbonila mostra uma absorção forte e muito característica na região de número de onda entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1810\text{ cm}^{-1}$ . Logo, mesmo em baixas concentrações molares, esperar-se-ia que a banda de C=O fosse mais intensa no polímero R-Ac do que o observado. A baixa intensidade de absorção sugere a baixa incorporação de radicais benzílicos no polímero reticulado. Uma hipótese para explicar tal observação seria supor que, atuando como iniciador da reticulação, o radical benzílico

---

poderia ter iniciado o processo de adição, no qual vários grupos  $-C=C-$  seriam incorporados em sequência. Desta forma, uma longa cadeia olefínica seria formada, ligando diferentes porções da cadeia principal do polímero, e assim, em termos de proporção molar, apenas poucos radicais benzílicos ficariam ligados à estrutura molecular reticulada. Esta hipótese é pouco provável, porém, devido ao já mencionado efeito estérico causado pelos átomos presentes nas volumosas cadeias principais dos polímeros envolvidos.

Assim, outra possibilidade para explicar a suposta baixa incorporação de radicais benzílicos no polímero reticulado seria simplesmente o baixo grau de reticulação dos grupamentos alila. O grau de reticulação do polímero pode ser entendido simplesmente como a razão direta do número de pontos de reticulação efetivamente reticulados ante ao número total de sítios passíveis de reticulação presentes no polímero. No caso dos polímeros em estudo, um baixo grau de reticulação poderia ser resultado de três fatores principalmente: i) a ineficiência do ataque eletrofílico pelos radicais benzílicos sobre as insaturações presentes nos grupos alila. Tal hipótese é pouco provável, pois, apesar do impedimento estérico promovido pelos grupos de átomos adjacentes presentes na cadeia polimérica, o acesso do radical benzílico a insaturação não é tão prejudicado, devido à mobilidade tridimensional do grupamento alila em relação à cadeia principal do polímero.

Um segunda hipótese (ii) para explicar um suposto baixo grau de reticulação no polímero poderia ser a ocorrência de fenômenos de pseudoreticulação, concomitantes e concorrentes ao processo de reticulação intra e intermolecular desejado. Um destes possíveis fenômenos é mostrado na Figura 87, onde é ilustrado um processo de terminação imediata da reticulação. Neste processo, o radical benzílico ataca a insaturação do grupo alila ligado ao polímero, produzindo um novo radical, pronto a continuar o processo, porém, inesperadamente este radical é terminado por outro radical alila presente no meio. Este processo seria favorecido, pois, comparativamente, o efeito estérico sobre o radical benzílico é menor do que aquele atuando sobre uma segunda molécula polimérica próxima. Além disso, o processo de simples aniquilação entre os dois radicais é mais favorecido do que o processo pretendido de duplo ataque sobre um segundo radical alila, previamente à terminação.



R. = Cadeia principal do polímero

Figura 87: Mecanismo de pseudorreticulação do radical alila.

Outro processo de pseudorreticulação possível no sistema em estudo seria um processo de reticulação “intermonomérico” (no mesmo monômero), ou seja, entre grupos alila vizinhos de um mesmo monômero. O processo é ilustrado na Figura 88.

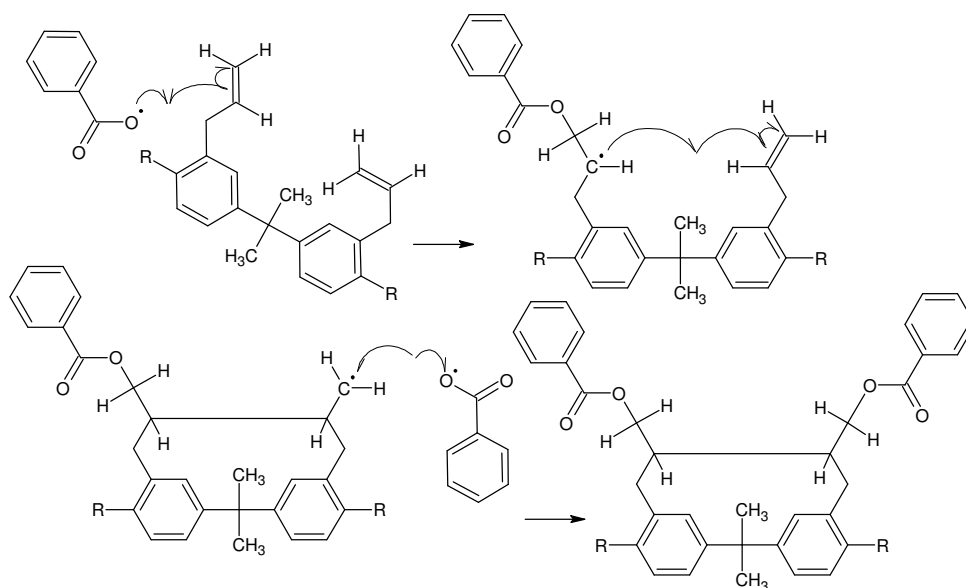


Figura 88: Mecanismo de pseudorreticulação “intermonomérica” do radical alila.

Segundo o mecanismo proposto, o processo se inicia tal com esperado, porém, o radical formado ao invés de promover o ataque radicalar a um grupo alila de outra molécula ou segmento, ataca o grupo vizinho promovendo uma espécie de reticulação efetiva, porém

ineficiente aos objetivos propostos. A conformação cíclica do grupo formado, apesar de não parecer favorecida conformacionalmente quando analisada no plano, é viável e tridimensionalmente possível, conforme ilustrado na Figura 89, produzida por meio de software ACD/ChemSketch 2015 (versão Freeware).

Na Figura 89 é ilustrada uma possível conformação tridimensional assumida pela estrutura cíclica formada pelos onze átomos de carbono dos anéis aromáticos e grupos alila vizinhos. Dentre eles, um átomo presente e fundamental para possibilitar este tipo de conformação tridimensional é o átomo de carbono central do grupamento isopropila. Devido à sua hibridização do tipo  $sp^3$ , este átomo de carbono confere uma grande liberdade de movimentos à molécula, possibilitando a aproximação dos grupos alila vizinhos a ponto de permitir uma pseudorreticulação “intramonomérica”.

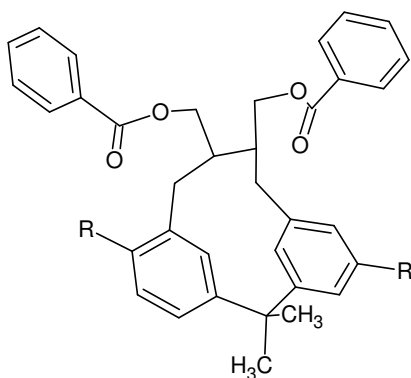


Figura 89: Conformação tridimensional possível para a estrutura pseudorreticulada do radical alila.

Estes dois processos de pseudorreticulação, juntos ou isoladamente, impedem ou prejudicam o andamento do processo de reticulação inter ou intramolecular desejado, fazendo com que o polímero adquira um baixo grau de reticulação ao final. Apesar disso, ambos os processos sugeridos tem como característica a retenção dos grupamentos benzílicos, o que, na prática deveria ter sido observado por meio dos ensaios de FTIR realizados. Com isso, retorna-se a pouca intensidade de absorção de radiação infravermelha pelos grupos carbonila, observada nos polímeros R-Ac. Tal como será discutido posteriormente, em ensaios de fração de gel dos polímeros já reticulados, verifica-se uma dissolução da ordem de 20 a 30% em massa de fração polimérica. Esta “perda de massa” está associada às frações poliméricas solúveis, ou seja, não reticuladas, monômeros, dímeros e trímeros etc., além de resíduos de BPO não reagido. Uma vez que a pseudorreticulação aqui hipotetizada promove o consumo do agente

de reticulação sem levar a reticulação de fato, os produtos obtidos, diferentemente do material reticulado, tendem a permanecer solúveis assim como os seus precursores. Com isso, apesar de a banda de carbonila ser visível no polímero R-Na esta banda é reduzida no polímero R-Ac, devido tanto à dissolução de resíduos quanto à extração das cadeias poliméricas não apropriadamente reticuladas. Decorre daí que a presença tímida da banda de carbonila no espectro do polímero na sua forma ácida, pode ser um indicador de problemas ou ineficiência parcial do processo de reticulação realizado.

#### Análise dos resultados de fração de gel

A ideia de um baixo grau de reticulação corrobora as hipóteses acima mencionadas e ainda os resultados dos ensaios de fração de gel, absorção de água e inchamento, os quais serão abordados mais adiante. Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de fração de gel realizados, bem como os dados intermediários obtidos e utilizados para a sua determinação. Os ensaios não foram realizados com os polímeros não reticulados. Os ensaios foram realizados apenas nos polímeros R-Na. Os ensaios não foram realizados nos polímeros R-Ac, pois o processo empregado para a realização da troca iônica por si só representa um meio de extração das moléculas não reticuladas. Com isso, os polímeros R-Ac já tiveram a sua fração solúvel extraída e, ao menos em teoria, possuiriam uma fração de gel próxima a 100%.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de fração de gel realizados nos polímeros reticulados na forma salina.

Amostra	#	M <sub>e</sub> (g)	M <sub>ep1</sub> (g)	M <sub>p</sub> (g)	M <sub>ep2</sub> (g)	FG (%)	FG <sub>m</sub> (%)
A25-S25-R-Na	1	1,8443	1,9585	0,1142	1,9301	75%	75%
	2	1,9565	2,0617	0,1052	2,0363	76%	
A50-S25-R-Na	1	1,9912	2,1233	0,1321	2,0903	75%	76%
	2	2,0165	2,119	0,1025	2,0955	77%	
A75-S25-R-Na	1	1,9089	2,0145	0,1056	1,9832	70%	69%
	2	2,1082	2,2178	0,1096	2,1826	68%	
A50-S50-R-Na	1	2,1089	2,2226	0,1137	2,2071	86%	85%
	2	1,9782	2,1007	0,1225	2,0803	83%	
A75-S75-R-Na	1	2,038	2,1565	0,1185	2,1455	91%	90%
	2	1,8651	1,9764	0,1113	1,9653	90%	

Na qual:

- $M_e$  = massa do envelope seco (g);
- $M_{ep1}$  = massa do envelope contendo o polímero (g);
- $M_p$  = massa de polímero (g) (parâmetro calculado);
- $M_{ep2}$  = massa do envelope contendo o polímero após ensaio (g);
- FG = fração de gel (%) (parâmetro calculado);
- $FG_m$  = fração de gel média (%) (parâmetro calculado).

Os dados são apresentados graficamente na Figura 90. Os resultados obtidos foram agrupados em dois gráficos, representando as séries de polímeros com teores crescentes de ABFA e de polímeros com teores combinados de ABFA+SCFS crescentes. Decidiu-se por organizar os dados em dois gráficos distintos, pois a tentativa de construção de um plano tridimensional com apenas cinco pontos disponíveis não seria cientificamente razoável.

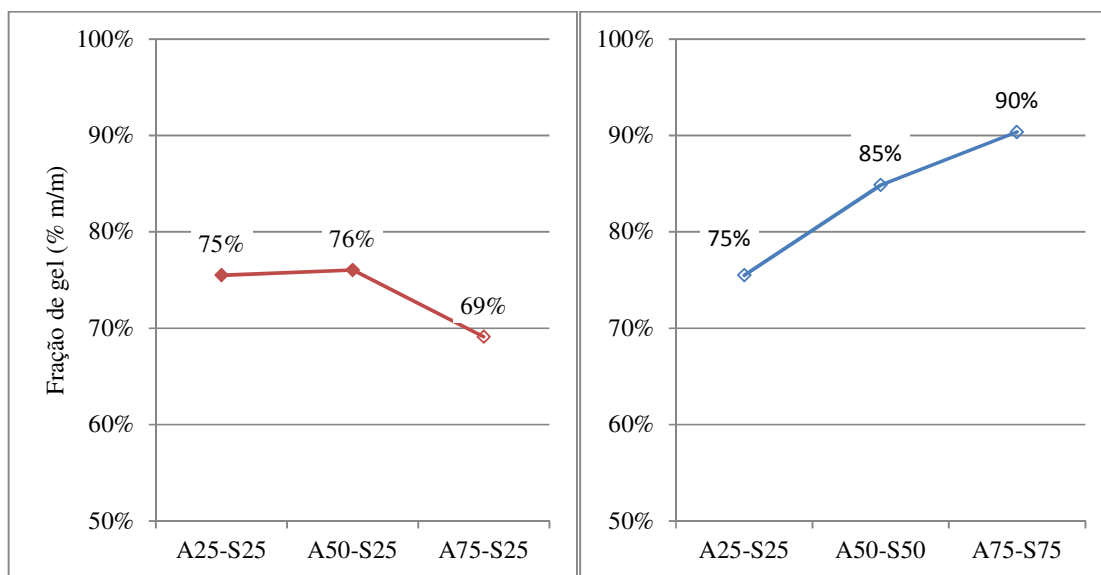


Figura 90: Fração de gel dos polímeros reticulados na forma salina, apresentado em duas séries: A25-S25, A50-S25 e A75-S25, com teores crescentes de ABFA (esquerda) e A25-S25, A50-S50 e A75-S75, com teores crescentes de ABFA e SCFS (direita).

Na primeira representação gráfica, à esquerda, é ilustrado o comportamento da série formada pelos polímeros A25-S25-R-Na, A50-S25-R-Na e A75-S25-R-Na. Nesta série tem-se, teoricamente, um teor praticamente fixo do monômero SCFS, enquanto o monômero ABFA é aumentado entre os níveis 25%, 50% e 75%. Como mencionado, todos na sua forma reticulada salina. Contrariamente à expectativa inicial, baseada na maior concentração relativa

---

de ABFA, a resposta de fração de gel mostrou-se praticamente estável entre os polímeros A25-S25 e A50-S25, com uma redução absoluta da ordem de 6-7% no polímero A75-S25, justamente aquele que, em princípio, deveria apresentar o maior resultado de fração de gel, devido à maior concentração relativa de ABFA. Por outro lado, na segunda série gráfica apresentada, à direita, os resultados de fração de gel para os polímeros A25-S25-R-Na, A50-S50-R-Na e A75-S75-R-Na, todos na forma reticulada salina, são totalmente coerentes com a expectativa. Nesta série, onde os teores dos monômeros ABFA e SCFS crescem simultaneamente e teoricamente na mesma proporção, o resultado da fração de gel também cresceu de forma quase linear, apesar de não proporcionalmente em relação a quantidade de grupos alila.

Os resultados observados para a segunda série praticamente invalidam a hipótese de que a presença do monômero SCFS interfira negativamente no processo de reticulação. Na realidade, os resultados sugerem o contrário, ou seja, o aumento do teor de SCFS facilita ou favorece o processo de reticulação. Porém, para que seja possível se avaliar possíveis influências da maior incorporação do monômero SCFS sobre o processo de reticulação, seria necessária uma investigação, por exemplo, acerca do grau de incorporação dos monômeros e também da sua sequência de incorporação nos copolímeros reticulados e não reticulados obtidos.

O conhecimento do grau de incorporação dos monômeros às cadeias poliméricas é fundamental para essa discussão, pois, somente a partir dele, pode-se efetivamente saber quantos radicais alila encontram-se disponíveis para que o processo de reticulação ocorra. Além disso, o conhecimento da estrutura dos copolímeros sintetizados, em termos de regularidade de incorporação dos monômeros, é também fundamental. Na medida em que estes copolímeros estejam organizados de formas diferentes no espaço (em bloco, aleatórios ou alternados), o comportamento desses sistemas, em termos de envelhecimento das cadeias, formação de “clusters” e níveis de interações inter e intramoleculares presentes, serão completamente modificados. Como consequência, diversas características microscópicas, como a dinâmica de reticulação, e macroscópicas, como a condutividade e absorção de água, serão também modificadas. Desta forma, as análises feitas a seguir, a respeito do comportamento dos polímeros em estudo, são baseadas em hipóteses, uma vez que tais informações não se encontram disponíveis, e têm como objetivo contribuir para a compreensão do fenômeno em estudo.

---

Inicialmente, ao se analisar a dinâmica de incorporação dos monômeros em um sistema do tipo A75-S75, poder-se-ia esperar que ao se aumentar simultaneamente os teores molares dos monômeros ABFA e SCFS, estes seriam incorporados à cadeia polimérica de maneira alternada. Como já discutido, partindo do mecanismo de policondensação empregado na síntese, sabe-se que os monômeros fenólicos e sulfônicos são incorporados de maneira alternada durante a etapa de crescimento da cadeia polimérica. Dentre estes monômeros, no entanto, o ABFA e o SCFS são os mais volumosos, devido à presença dos radicais substituintes nas posições orto, em relação ao carbono envolvido no mecanismo de substituição nucleofílico. Assim, seria de se esperar a existência de alguma resistência à incorporação destes monômeros em sequência, devido à existência de efeitos de impedimentos estéricos. Preferencialmente, estes monômeros tenderão a ser incorporados alternadamente com os monômeros menos volumosos disponíveis, BFA e CFS. Com isso, acredita-se que no sistema do tipo A75-S75, os monômeros se apresentem organizados na forma de copolímeros em bloco, com segmentos de ABFA+CFS alternados com segmentos de BFA+SCFS. Sendo os monômeros ABFA e SCFS os mais disponíveis no meio reacional, ou mesmo devido ao esgotamento dos homólogos BFA e CFS, segmentos “intermediários” produzidos pela sua incorporação em sequência seriam também observáveis.

De acordo com a metodologia empregada, acredita-se que o processo de reticulação se inicie em solução líquida, durante a evaporação do solvente, DMAc<sup>(7)</sup>, porém a parte mais significativa do processo ocorre em solução sólida de polímero+BPO. Neste cenário, os diferentes segmentos (blocos) formados se organizariam na forma “clusters” iônicos contendo os segmentos de cadeia com elevado grau de sulfonação, mais polares e com interações intermoleculares fortes (ligações de hidrogênio), e regiões densas formadas pelos segmentos ricos em grupos alila disponíveis para a reticulação, favorecendo a sua ocorrência, portanto.

Raciocínio similar aplicado ao sistema polimérico A25-S25 novamente sugere a formação de copolímeros em bloco, desta vez, porém, os segmentos formados pelos monômeros BFA+CFS seriam intercalados com os monômeros ABFA ou SCFS, aleatoriamente distribuídos na cadeia polimérica. A formação destes segmentos de BFA+CFS é resultado da sua maior disponibilidade e da tendência a não incorporação em sequência dos monômeros

---

<sup>7</sup> Segundo a literatura, a temperatura de ebulição do DMAc a 760 mmHg é da ordem de 165 °C (SIGMA-ALDRICH, 2016).

---

ABFA e SCFS, devido ao impedimento estérico. Em estado sólido, a dispersão dos grupos sulfônicos na cadeia polimérica dificultaria uma organização conformacional das cadeias que permitisse a sua aproximação. Desta forma, nestes polímeros poucos “clusters” sulfônicos seriam observados, tal como já relatado na literatura (CHANG *et al.*, 2006; GIORGI; WOLFGANG; ANGELIKA, 2012). Da mesma forma, a dispersão dos monômeros ABFA na cadeia, dificultaria a sua aproximação em estado sólido, dificultando e desfavorecendo, portanto, o processo de reticulação.

Com relação ao polímero A75-S25, a análise da dinâmica de incorporação dos monômeros sugere a formação de segmentos contendo os monômeros ABFA+CFS intercalados com segmentos menores de SCFS+BFA, resultado da disponibilidade relativa dos monômeros e dos efeitos estéricos presentes. Desta forma, assim como o polímero A75-S75, acredita-se que o polímero A75-S25 teria a tendência a organizar-se no estado sólido na forma de “clusters” iônicos e regiões compactas ricas no monômero ABFA. Neste caso, porém, os “clusters” iônicos formados seriam muito menos volumosos do que no primeiro caso, devido a menor proporção de monômeros SCFS, enquanto as regiões ricas em radicais alila ocupariam a maior parte do volume polimérico. Esta organização sugeriria, portanto, um grande favorecimento a ocorrência da reticulação, dada a disponibilidade e proximidade dos grupos alila, o que não é observado na prática, já que este polímero apresentou o menor resultado de fração de gel dentre todos testados. A este resultado inesperado atribui-se a existência de outros fatores, tais como diferentes taxas de incorporações dos monômeros, sobre o que não se dispõe de informações. Desta maneira, ensaios de caracterização complementares são necessários, tanto para a elucidação deste fenômeno quanto para a confirmação dos mecanismos acima propostos.

#### Análise dos resultados da termogravimetria

Os resultados das termogravimetrias realizadas são pouco elucidativos para isso. Na Tabela 13, estão sumariados os principais eventos identificados em cada polímero analisado. Para cada polímero produzido foram analisadas as suas formas NR, R-Na, R-Ac e RN-Na, quando aplicável, seguindo metodologia descrita na seção 4.2.1. Para os eventos de perda de massa observáveis foram registradas apenas as temperaturas de máxima variação de massa, dadas como os pontos de máxima da primeira derivada da perda de massa com a temperatura

( $dm/dT$ ). Além das temperaturas, foram registrados os valores de massa residual ao término do experimento. As curvas TG e as suas sobreposições de interesse para o estudo podem ser encontradas no ANEXO C.

Tabela 13: Tabela de resultados das análises termogravimétricas realizadas.

		Temperaturas das perdas de massa (°C)						Resíduo (%)
		Umidade	DMAc	NMP	Polímero			
A25-S25	NR-Na			222	444	513		35
	R-Na			235	447	504		32
	R-Ac			276	524			30
A25-S50	NR-Na	76		262	341	468		47
	RN-Na			254	510			45
A25-S75	NR-Na	68		236	453			43
	RN-Na		131	245	480	503		30
A50-S25	NR-Na			244	452	504		31
	R-Na		135	241	442	496		27
	R-Ac			287	442	508		26
A50-S50	NR-Na	76		265	353	465		36
	R-Na			263	456			32
	R-Ac	77			313	426	499	24
A50-S75	NR-Na	72		214	453			42
	RN-Na			261	451			39
A75-S25	NR-Na	73		264	442			44
	R-Na			246	462			33
	R-Ac	69			328	437		26
A75-S50	NR-Na	71		249	364	446		45
	RN-Na			249	451			38
A75-S75	NR-Na	96		262	417			48
	R-Na		132	247	417			42
	R-Ac	60			309	448		34

Na Figura 91 uma curva TG, bem como a primeira derivada da curva (DTG), típica, é apresentada a título de ilustração dos eventos considerados e tabulados acima. Nela é possível a visualização dos eventos de perda de massa listados, com as suas respectivas temperaturas máximas de perda de massa, além do resíduo final. Foram utilizados apenas estes dados, em detrimento do cálculo da variação de massa entre cada evento distinto, devido à baixa resolução entre eles e a ausência de patamares, o que impossibilita a identificação inequívoca das temperaturas iniciais e finais de cada reação.

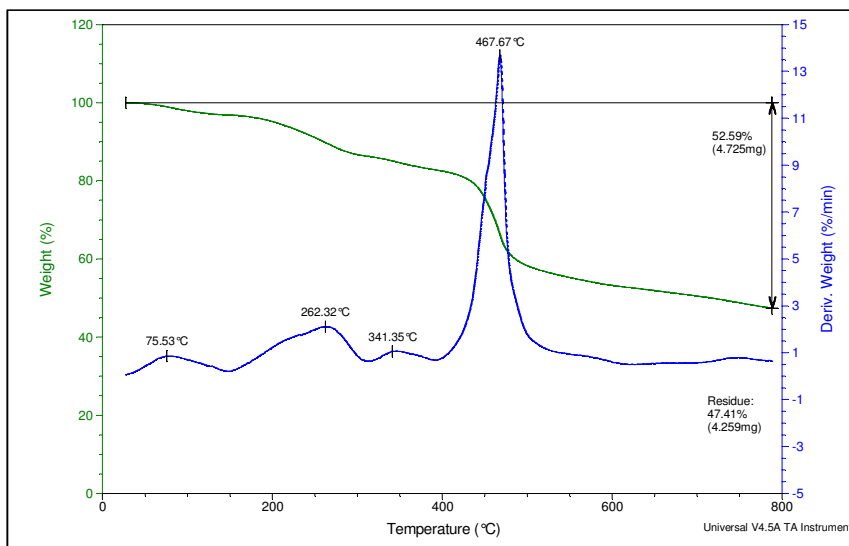


Figura 91: Curva TG para a amostra A25-S50-NR-Na.

Pôde-se perceber em várias amostras analisadas, a existência de um evento de perda de massa, em geral de pequena magnitude, nas temperaturas iniciais dos experimentos, entre 60 °C e 100 °C. A este evento atribuíram-se as perdas de massa de umidade residual das amostras. De fato uma análise cuidadosa das curvas TG dos materiais analisados, revela a existência de umidade em pequenos teores em praticamente todas as amostras, ilustrando o que já foi dito anteriormente, sobre a tendência higroscópica dos materiais, possivelmente devido à incorporação dos grupos sulfônicos. Em alguns casos, esta perda de massa mostrou-se discreta, seja devido à baixa quantidade presente ou a sua baixa taxa de evaporação, que de tão lenta, praticamente não é registrada na curva DTG. As diferenças de comportamento observadas para um mesmo evento (perda de umidade) em cada material podem ser atribuídas à compatibilidade e ao efeito soluto-solvente, que estabiliza mais ou menos as moléculas de água na solução sólida com o polímero, fazendo com que se desloquem do meio sólido em temperaturas distintas.

Nos materiais A25-S75-RN-Na, A50-S25-R-Na e A75-S75-R-Na foram observados eventos de perda de massa próximos a 130°C. A este evento atribuiu-se a perda de massa do solvente DMAc. É importante notar que esta perda de massa ocorreu apenas nos sistemas reticulados ou, que pelo menos foram expostas ao agente de reticulação e que não reticularam, e sempre na forma salina. A presença deste solvente apenas nestes sistemas foi atribuída à possíveis efeitos de retenção oriundos da reticulação formada nos materiais efetivamente reticulados. Desta forma, a presença do solvente no polímero A25-S75-RN-Na pode indicar a existência

de uma tênue rede de reticulação, ou seja, a existência de reticulação em muito baixo grau. A ausência do solvente nos polímeros não reticulados corrobora esta hipótese e, ainda, a ausência nos materiais R-Ac, pode ser atribuída à remoção promovida pelas etapas de extração no processo de troca ácida.

Assim como os anteriores, os eventos de perda de massa registrados entre 200 °C e 290 °C são atribuídos à perda do solvente NMP, que, como já mencionado possui temperatura de ebulição da ordem de 202 °C a 760 mmHg (SIGMA-ALDRICH, 2016). Novamente faz-se uso do efeito de estabilização do sistema soluto-solvente para explicar as variações nas temperaturas de máxima degradação registradas. Além da faixa de temperatura, outra evidência empregada para indicar a NMP como responsável por estes eventos de perda de massa reside na forma com a qual este evento se apresenta em alguns materiais analisados, tal como mostrado na Figura 92, na qual as curvas TG e DTG para o A25-S75-RN-Na são apresentadas.

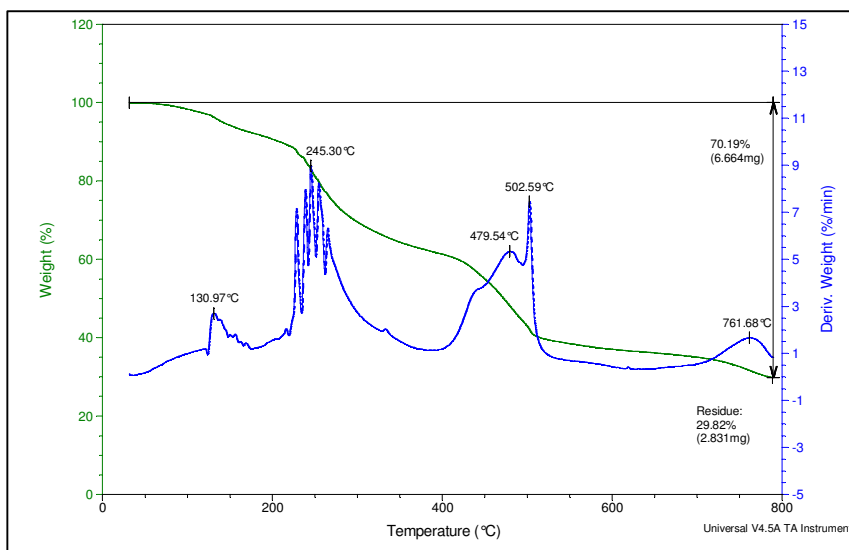


Figura 92: Curva TG para a amostra A25-S75-RN-Na.

Pode-se perceber que a curva DTG do evento existente entre 200 °C e 300 °C não apresenta um formato típico, suave e contínuo. O formato irregular, com vários picos agudos não pode ser atribuído simplesmente ao ruído analítico do equipamento, pois este aspecto não se repete nas demais porções da curva DTG. O formato observado sugere a ocorrência de seguidos eventos de perda de massa, muito próximos, de pequena magnitude absoluta, mas muito rápidos, se destacando na DTG ( $dm/dT$ ). Estas perdas poderiam ser atribuídas a eclosões de

bolhas de gás presentes na massa polimérica, resultado da evaporação do solvente (NMP). De fato, quando em estufa sob vácuo, este comportamento foi visualizado em algumas amostras de polímero. Conforme será mostrado mais adiante ainda, este efeito se reflete também nas curvas DSC de alguns materiais.

Os demais eventos de perda de massa listados foram associados às perdas de massa intrínsecas dos polímeros produzidos. Alguns destes, nas suas diferentes formas analisadas, apresentaram dois ou até três eventos de perda de massa, enquanto outros apenas um. A princípio, não foi identificada correlação alguma entre o número de eventos e a composição ou a forma dos polímeros (NR-Na, R-Na, R-Ac ou RN-Na). Comparando-se as curvas DTG de vários polímeros, contudo, é possível perceber a formação de um pico fino e intenso, destacado da DTG, com perda de massa em um curto intervalo de temperatura, nas formas NR-Na, R-Na ou RN-Na. Ao se passar da forma R-Na para a forma R-Ac, porém, este pico desaparece da DTG. O fenômeno descrito é mostrado, ilustrativamente, na Figura 93.

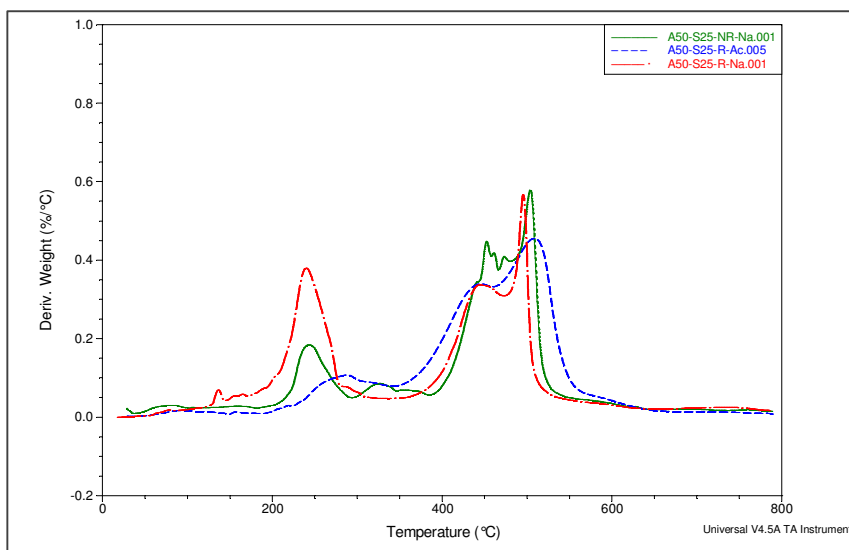


Figura 93: Sobreposição das curvas DTG das amostras da série A50-S25.

Além deste sistema, o fenômeno descrito se repete ainda nos polímeros A25-S25, A25-S50, A25-S75, A50-S50, A75-S25 e A75-S75. As evidências sugerem que durante o processo de reticulação, a estrutura do polímero seja modificada, tal como se deseja, ou que pelo menos alguma nova substância seja produzida, de forma a ter a sua perda de massa observável e distinguível da “massa” polimérica no polímero R-Na ou RN-Na. Sobre isso, a princípio, nada pode se afirmar e uma investigação mais aprofundada envolvendo outras técnicas analíticas se

---

fazem necessárias, tais como a análise de gases despreendidos por meio de espectrometria de massas ou mesmo FTIR. Além disso, ao se realizar a troca ácida do polímero R-Na para a forma R-Ac, observa-se que este evento distinto desaparece neste, assumindo, de maneira geral, um perfil mais contínuo e característico dentre os materiais nesta forma. A este fenômeno sugere-se de maneira concordante com os demais dados já discutidos, que o produto formado na reticulação seja extraído durante a decocção realizada para a troca iônica, sendo, portanto, ausente na forma ácida dos polímeros.

De acordo com as curvas TG dos polímeros reticulados, a hipótese de extração de parte da massa polimérica não reticulada é corroborada. Em avaliação comparativa das curvas TG das diferentes formas de cada polímero reticulado, percebe-se uma grande similaridade das curvas referentes às espécies NR-Na e R-Na. Os eventos acima discutidos, relacionados a um pico evidenciado pela DTG, quase não são percebidos nas curvas TG. Estes picos referem-se a eventos de pouca variação de massa, mas em um curto intervalo de temperatura resultando em elevados valores de  $dm/dT$ , observáveis com clareza apenas na DTG. Ao se comparar a forma R-Ac com as outras duas formas, porém, percebe-se uma grande variação no perfil de perda de massa, com diminuição evidente da perda anteriormente associada ao solvente NMP (entre 200 °C e 300°C) e alteração da forma de perda de massa da porção polimérica, tal como também descrito na análise das DTGs. Na Figura 94 as curvas TG para a série de polímeros A75-S25 nas formas NR-Na, R-Na e R-Ac, são apresentadas como ilustração do fenômeno descrito. Este fenômeno se repete nos demais polímeros reticulados, porém, de forma menos evidente no polímero A25-S25-R-Ac.

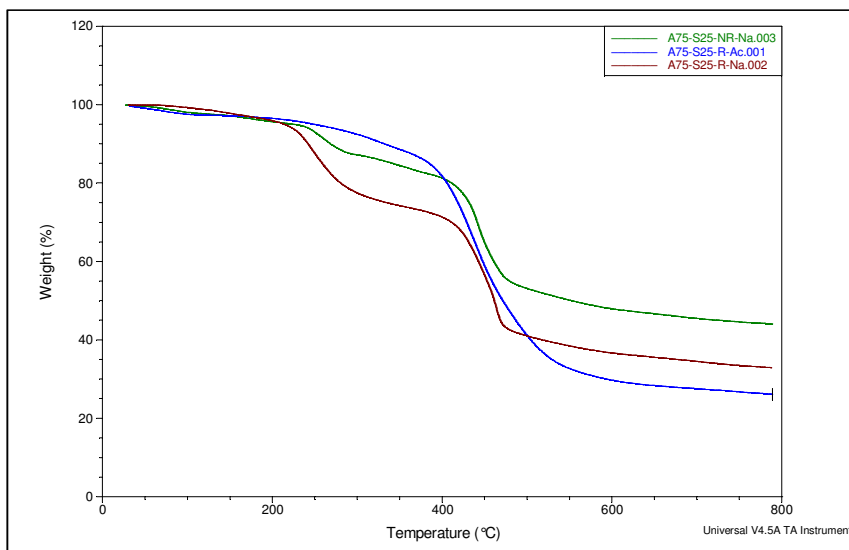


Figura 94: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S25.

Por fim, tomando como base as temperaturas de decomposição associadas às frações poliméricas de todas as amostras analisadas, entre, aproximadamente, 350 °C e 500°C, conclui-se que todos os polímeros sintetizados, independentemente da sua forma reticulada ou não, salina ou ácida, são estáveis até temperaturas da ordem de 300 °C. Com isso, pode-se afirmar que os polímeros são termicamente estáveis nas condições ordinárias de operação de células a combustível convencionais, da ordem de 80 °C a 100 °C, e das células a combustível de elevada temperatura, da ordem de 120 °C a 140 °C.

#### Análise dos resultados dos ensaios calorimétricos

Os resultados dos ensaios calorimétricos são apresentados na Tabela 14. Cada polímero foi analisado nas formas NR, R-Na, R-Ac e RN-Na, quando aplicável, seguindo metodologia descrita na seção 4.2.1. Cada amostra foi aquecida duas vezes. Na primeira corrida as amostras foram aquecidas de 25 °C até cerca de 150 °C, inicialmente, com o objetivo de se eliminar a história térmica dos materiais. Na sequência, após resfriadas, as mesmas amostras foram aquecidas, sempre em atmosfera inerte, até cerca de 300 °C. Na Tabela 14 foram listadas as temperaturas de cada evento registrado em cada uma das duas corridas de cada polímero. Optou-se por registrar apenas as temperaturas e não as variações de entalpia dos eventos endotérmicos observados, pois, como será discutido mais adiante, eles não representam mudanças de fase ou de estado físico dos polímeros, mas sim evaporação de

umidade e solventes. Todas as curvas DSC, além de sobreposições de interesse para o estudo, podem ser encontradas no ANEXO D.

Tabela 14: Tabela de resultados das análises calorimétricas realizadas.

		Primeiro aquecimento			Segundo aquecimento					
		Evento 2ª ordem (°C)		Evento 1ª ordem (°C)	Evento 2ª ordem (°C)			Evento 1ª ordem (°C)		
		(umidade)	(Tg)		(umidade)	(umidade)	(Tg)	(HT)	(solvente)	
A25-S25	NR-Na	72			71 (fraco)		183	246		
	R-Na						181	243		
	R-Ac		116			114	182	246		
A25-S50	NR-Na			81			161	206		
	RN-Na	92					172	220		
A25-S75	NR-Na		120/137 (fracos)				156	202		
	RN-Na						164	vários		
A50-S25	NR-Na			72			177	239		
	R-Na						184	241		
	R-Ac					110	187	240		
A50-S50	NR-Na	74					168	213	245	273
	R-Na						170	227	278	289
	R-Ac		121	82		124	162	201		
A50-S75	NR-Na						160	vários		
	RN-Na						164	210		
A75-S25	NR-Na			77			173	230		
	R-Na	98					180	vários		
	R-Ac					124	160	205		
A75-S50	NR-Na	73					169	222		
	RN-Na	86					170	218	252	
A75-S75	NR-Na	77					158	206	248	
	R-Na						158	214		
	R-Ac						155	192		

Na Figura 95 as curvas calorimétricas da primeira e segunda corridas da amostra A50-S25-NR-Na são apresentadas apenas a título de ilustração dos eventos considerados acima. Nela podem-se visualizar os eventos térmicos de maneira representativa para os demais polímeros.

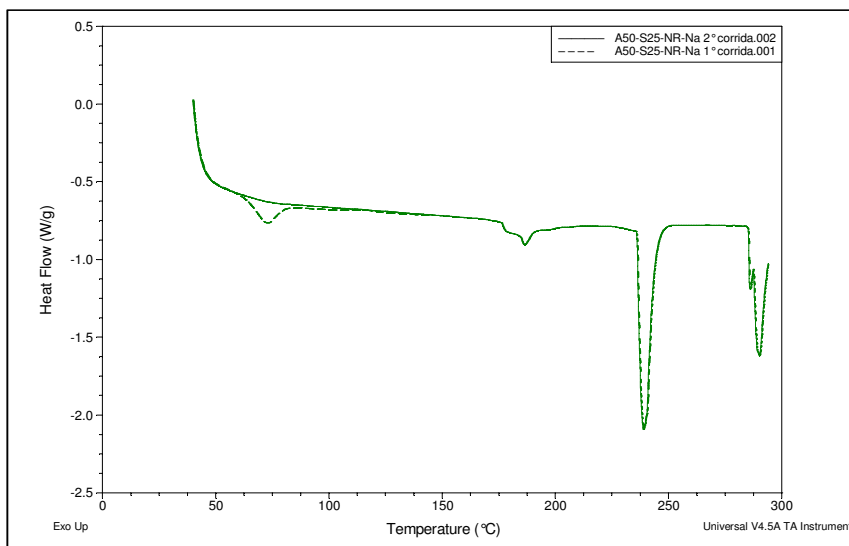


Figura 95: Sobreposição das curvas calorimétricas (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-NR-Na.

Relativamente aos resultados da primeira corrida, além do polímero A50-S25-NR-Na, as amostras A25-S50-NR-Na, A50-S50-R-Ac e A75-S25-NR-Na apresentaram eventos de primeira ordem próximos a 80 °C, caracterizados na forma de picos endotérmicos na curva DSC, similar àquele ilustrado na Figura 95 para o polímero A50-S25-NR-Na. Estes eventos foram então caracterizados como perda de umidade presente nas amostras, devido ao desaparecimento destes eventos durante o segundo aquecimento (segunda corrida), de forma corroborativa aos resultados da TG.

Além dessas, em quase todas as primeiras corridas foi observada a existência de eventos de aspecto similar a eventos de pseudosegunda ordem, tais como a  $T_g$ , entre 70 °C e 100 °C, caracterizados pelo deslocamento da linha de base instrumental, como resultado de alterações do calor específico da amostra em estudo. Inicialmente estes eventos foram identificados como transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero, porém, esta hipótese foi descartada, e o evento foi caracterizado novamente como umidade devido ao seu desaparecimento durante o segundo aquecimento. Comportamentos similares são verificados em outros sistemas poliméricos, como as poliamidas.

Além destes eventos, em todas as segundas corridas realizadas percebeu-se a existência de uma alteração abrupta da linha de base instrumental, entre aproximadamente 160 °C e 180 °C, atribuídos à tensão remanescente do aquecimento até cerca de 150 °C na primeira corrida.

Ainda acerca da segunda corrida, em todas as amostras analisadas observa-se a presença de um ou mais picos endotérmicos entre 200 °C e 300 °C. Estes eventos foram associados à evaporação do solvente NMP, ratificando os resultados obtidos via termogravimetria. Na Figura 96 a sobreposição das curvas TG, DTG e DSC para a amostra A25-S75-RN-Na, evidencia a correspondência de eventos, corroborando as hipóteses apresentadas.

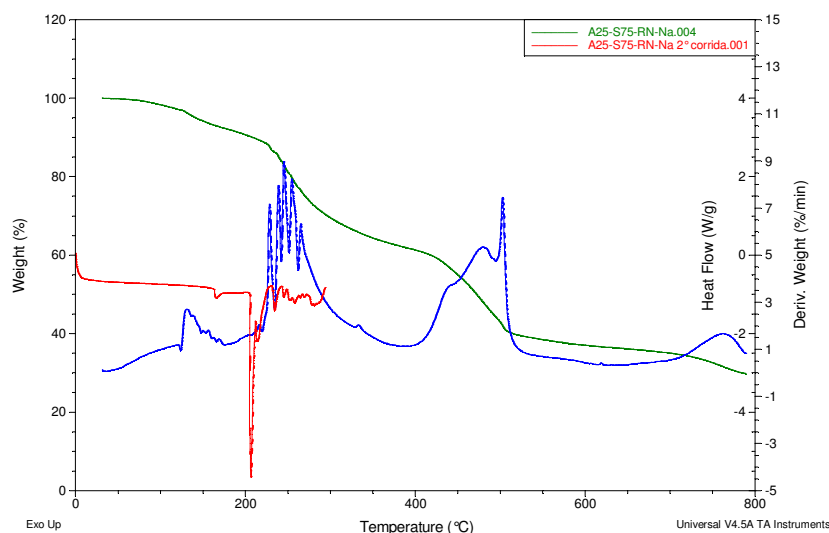


Figura 96: Sobreposição das curvas TG, DTG e DSC para a amostra A25-S75-RN-Na.

Por fim, avaliando-se as curvas calorimétricas da segunda corrida dos polímeros A25-S25-R-Ac, A50-S25-R-Ac, A75-S25-R-Ac e A50-S50-R-Ac, pôde-se perceber a existência de um evento endotérmico de pseudosegunda ordem entre 110 °C e 125 °C, sendo este sim caracterizado como a  $T_g$  dos polímeros reticulados. Além disso, o mesmo evento foi observado na primeira corrida dos polímeros A25-S25-R-Ac e A50-S25-R-Ac, tal como ilustrado pela sobreposição das duas curvas calorimétricas obtidas para este último, apresentada na Figura 97. O aquecimento inicial dos polímeros em uma primeira corrida, para eliminar a sua história térmica, foi fundamental, na medida em que permitiu a observação dos eventos de  $T_g$  dos polímeros R-Ac, na segunda corrida. Para o polímero A75-S75-R-Ac, porém, a  $T_g$  não foi detectada. Este fato pode ser atribuído a uma possível maior densidade de reticulação deste polímero, corroborando os resultados dos ensaios de fração de gel, absorção de umidade e inchamento, o que tende a limitar as movimentações dos segmentos das cadeias poliméricas, dificultando a observação da  $T_g$  do polímero.

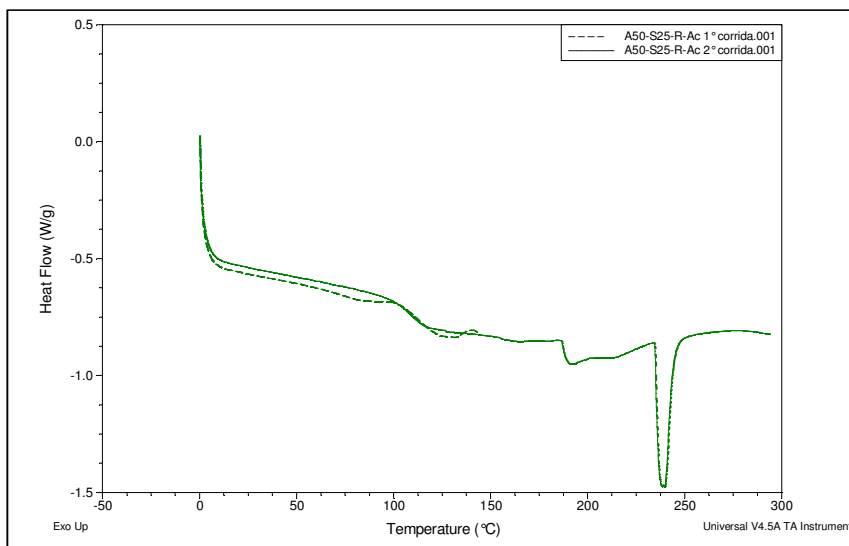


Figura 97: Sobreposição das curvas calorimétricas (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Ac.

As  $T_g$ 's observadas para os polímeros R-Ac, da ordem de 110 °C e 125 °C, não são consideradas adequadas, já que estão abaixo ou muito próximas da temperatura de trabalho pretendida para a membrana, aproximadamente 120 °C. Quando aplicados acima da sua  $T_g$ , sob tensão ou pressão, o polímero tende a deformar-se, podendo causar prejuízos ao desempenho da célula devido às variações dimensionais e de espessura, causando vazamentos, aumento da permeabilidade dos gases reagentes, ou mesmo, aumento da sua capacidade de absorção de umidade com consequente inchamento.

#### Análise dos resultados de capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica (IEC) expressa a capacidade do polímero em trocar íons com o meio. Ela é uma característica dos polímeros e não das membranas PEMs e é considerada uma medida indireta da quantidade de sítios ativos e não bloqueados, medido como a quantidade de grupos ácidos sulfônicos. Ela representa, portanto, uma medida preditiva da sua eficiência para a condução protônica. O valor de IEC foi determinado para os polímeros nas suas formas R-Ac e R-Na, por meio de titulometria. Na Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos para cada polímero em ambas as formas analisadas, bem como as massas e os volumes de titulante empregado em cada medida.

Tabela 15: Resultados de IEC para os polímeros reticulados na forma ácida e salina.

			Massa polímero (g)	Volume NaOH (mL)	IEC (meq.g <sup>-1</sup> )	IEC médio (meq.g <sup>-1</sup> )	IEC teórico (meq.g <sup>-1</sup> )
A25-S25	R-Ac	1	0,0890	0,9	0,083	0,092	0,853
		2	0,0933	1,1	0,100		
	R-Na	1	0,1023	3,1	0,284	0,342	
		2	0,1000	4,2	0,399		
A50-S25	R-Ac	1	0,0889	2,2	0,227	0,232	0,824
		2	0,0896	2,3	0,237		
	R-Na	1	0,0984	5,6	0,546	0,559	
		2	0,0940	5,6	0,572		
A75-S25	R-Ac	1	0,0842	2,5	0,275	0,318	0,798
		2	0,0916	3,5	0,361		
	R-Na	1	0,0993	6,5	0,631	0,638	
		2	0,1002	6,7	0,645		
A50-S50	R-Ac	1	0,0882	6,0	0,654	0,683	1,521
		2	0,0631	4,7	0,711		
	R-Na	1	0,1042	6,2	0,573	0,570	
		2	0,1036	6,1	0,566		
A75-S75	R-Ac	1	0,0971	12,2	1,224	1,201	2,059
		2	0,0883	10,7	1,178		
	R-Na	1	0,1019	8,0	0,760	0,746	
		2	0,1057	8,0	0,732		

Previamente à titulação, a solução de titulante foi fatorada com biftalato de potássio, padrão primário devidamente dessecado, por meio da qual se determinou a concentração real do titulante, igual a  $(0,010 \pm 0,001) \text{ mol.L}^{-1}$ . Os dados da fatoração do titulante encontram-se sumariados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados das titulações realizadas para a fatoração do titulante para a determinação do IEC.

	Titulação 1	Titulação 2	Titulação 3
Massa biftalato de potássio (g)	0,0388	0,0404	0,0426
Volume de água DI (mL)	15,0	15,0	15,0
Volume titulante (mL)	18,6	20,8	21,8
Conc. titulante ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) (calculada)	0,0103	0,00960	0,00966

---

A concentração de titulante foi dada como a média aritmética das três determinações, calculadas segundo a equação 15:

$$C_{NaOH} = \frac{m_{bif} / MM_{bif}}{(V_{tit} - V_{br})} \cdot 1000 \quad (\text{eq. 15})$$

Na qual:

- $C_{NaOH}$  = concentração de NaOH ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) (parâmetro calculado);
- $M_{bif}$  = massa de biftalato de potássio pesada;
- $MM_{bif}$  = massa molar do biftalato de potássio ( $204,22 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (dado tabelado);
- $V_{tit}$  = volume de titulante gasto na titulação (mL);
- $V_{br}$  = volume de titulante gasto na titulação do branco (0,2 mL).

Um fator que precisa ser discutido, contudo, é o método de análise empregado para a determinação do IEC. Como descrito, o método consiste na troca iônica dos íons  $\text{H}^+$  originalmente no polímero pelos íons  $\text{Na}^+$  presentes na solução salina utilizada como meio de troca. Apesar de bastante difundido como metodologia para a determinação do valor de IEC, considerações a respeito do método e da condução do experimento, precisam ser feitas.

Em primeiro lugar, o método é baseado na tendência à transferência de massa para dentro e para fora dos polímeros, sendo a diferença de potencial químico a força motriz para esta transferência. A grande diferença de concentração dos íons entre os meios aquoso e polimérico, sobretudo em relação ao íon  $\text{Na}^+$ , potencializa este processo. Além disso, na medida em que um polímero qualquer absorve um solvente e, naturalmente, aumenta de volume, o caminho para a difusão é facilitado, uma vez que a rede polimérica se torna menos entrelaçada, com o consequente aumento do volume livre. No caso particular da troca iônica, este processo é fundamental, pois a difusão iônica somente acontece na forma solvatada e não como íons isolados. Assim, membranas com baixa absorção de umidade e inchamento, tendem a apresentar uma estrutura mais densa e fechada dificultando o processo de transferência de massa, sobretudo o de troca iônica.

Além disso, observou-se experimentalmente que alguns materiais poliméricos apresentaram tendência à flutuação, diminuindo ainda mais a área de contato polímero/solução. Desta forma, fatores como granulometria reduzida, agitação constante, tempo e temperatura maiores do que os utilizados poderiam ter favorecido o processo de troca iônica e devem ser considerados em experimentos futuros.

Na Figura 98 são apresentados os resultados de IEC para cada polímero nas suas respectivas formas R-Na e R-Ac, comparativamente ao valor de IEC teórico, determinado com base na estequiometria da reação de polimerização. Em uma primeira discussão, foi avaliada a relação existente entre os valores de IEC determinados para cada polímero R-Ac e R-Na. Posteriormente, as tendências apresentadas pelos resultados de IEC para os polímeros R-Ac e a incorporação efetiva do SCFS nos polímeros foram analisadas.

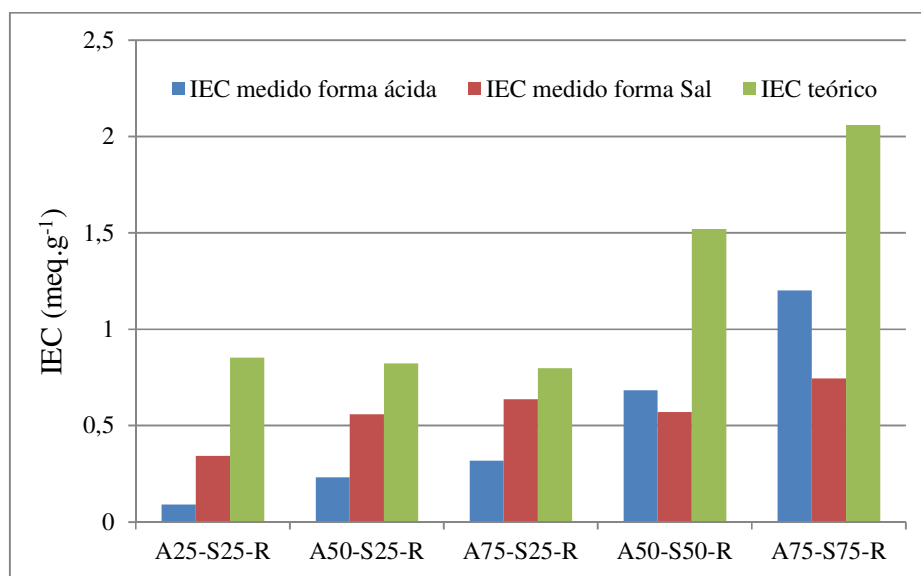


Figura 98: Resultados dos ensaios para determinação de IEC dos polímeros nas formas R-Na e R-Ac.

Conforme já discutido, durante o processo de precipitação dos polímeros, parte dos grupos sulfônicos tem os seus íons Na<sup>+</sup> trocados por íons H<sup>+</sup> da solução ácida. Entretanto, durante este processo, pequenos flocos precipitados são formados, isolando parte do polímero na forma salina no seu interior. Pode-se dizer, com isso, que os polímeros NR-Na ou R-Na estão na verdade na forma parcialmente salina.

A determinação dos valores de IEC dos polímeros R-Na teve como objetivo mensurar tal mecanismo, permitindo estimar quanto de cada polímero R-Na já havia sido trocado para a

---

forma ácida. A expectativa inicial era que os valores de IEC dos polímeros R-Na fossem sempre menores comparativamente a sua forma R-Ac. Os resultados obtidos, porém, mostraram-se contrários a esta expectativa, já que para os três primeiros, os resultados de IEC para a forma R-Na foram maiores dos que para as suas respectivas formas R-Ac. Tal resultado foi atribuído ao fato de que, durante o ensaio de IEC de um polímero R-Na, determina-se a quantidade total de grupos ácidos presentes, tanto na fração reticulada quanto na não reticulada. Porém, o IEC de um polímero R-Ac expressa a quantidade de grupos ácidos presentes apenas na fração reticulada.

Conforme dito, a forma salina dos polímeros é na verdade parte salina e parte ácida. Da mesma forma, os polímeros R-Na contêm uma fração reticulada e uma fração não reticulada, tal como mostrado pelos resultados dos ensaios de fração de gel. Uma vez que os polímeros R-Na ainda não passaram pelo processo de troca ácida, as frações reticulada e não reticulada possuem também uma porção salina e uma porção ácida. Os polímeros R-Ac, entretanto, possuem apenas uma fração reticulada na sua forma ácida, uma vez que a sua fração solúvel já foi lixiviada durante o processo de troca ácida.

Com isso, para os polímeros A25-S25, A50-S25 e A75-S25, acredita-se que os resultados de IEC nas formas R-Na, superiores aos obtidos para as formas R-Ac, sejam consequência da presença de grupos ácidos tanto na sua fração reticulada quanto na não reticulada. Por outro lado, para os polímeros A50-S50 e A75-S75, os valores de IEC nas formas R-Ac, superiores àqueles nas formas R-Na, decorrem da maior efetividade de reticulação, expresso na forma de uma maior fração de gel destes polímeros. Uma maior fração reticulada nesses polímeros implica em uma maior quantidade de grupos sulfônicos (ácidos ou salinos) “retidos” no polímero, promovendo resultados de IEC mais elevados na forma R-Ac após o processo de troca ácida.

Analisando os resultados obtidos para os polímeros R-Na (Figura 99), descarta-se a possibilidade de existência de uma tendência de crescimento do IEC com o teor de ABFA e com o teor de ABFA+SCFS. A série de resultados ilustra apenas a quantidade de grupamentos sulfônicos efetivamente trocados durante a precipitação dos polímeros, seja na fase reticulada ou não reticulada. Desta forma, ela é extremamente dependente das condições empregadas no processo de precipitação, não controladas, tais como agitação, temperatura da solução, concentração de ácido, relação volumétrica de solventes etc.

---

Analisando os resultados obtidos para os polímeros R-Ac, fica claro que os IECs obtidos são menores do que o previsto teoricamente, sobretudo nos polímeros com menor proporção de SCFS (AX-S25). Em um caso extremo, pode-se dizer que o polímero A25-S25-R-Ac, praticamente não incorporou os monômeros SCFS na sua fração reticulada. Estima-se que este polímero possua apenas 3% de SCFS incorporado na fração R-Ac, do total de 25% iniciais, sendo os 97% restantes de monômeros CFS (em relação aos monômeros sulfônicos). Apesar das considerações acima a respeito do método de ensaio, os resultados parecem coerentes com as evidências já observadas e sugerem a existência de um desfavorecimento à incorporação do SCFS na cadeia polimérica. O resultado disso é refletido, por exemplo, nos espectros de FTIR, nos quais, para esta série de polímeros, as bandas características dos monômeros SCFS praticamente não podem ser detectadas, ficando mais evidentes apenas nos polímeros AX-S50 em diante. A consequência desta baixa incorporação do monômero SCFS será também refletida nas características de desempenho da membrana, tais como a condutividade protônica, absorção de umidade e estabilidade dimensional.

Na Figura 99 são apresentados os resultados de IEC para as séries: A25-S25, A50-S25 e A75-S25, com teores crescentes de ABFA e A25-S25, A50-S50 e A75-S75, com teores crescentes de ABFA e SCFS. Avaliando os resultados apresentados pelas formas R-Ac de cada polímero observam-se duas tendências de crescimento dos valores de IEC, tanto com o aumento isolado do teor relativo de ABFA quanto com o aumento combinado dos teores relativos de ABFA+SCFS.

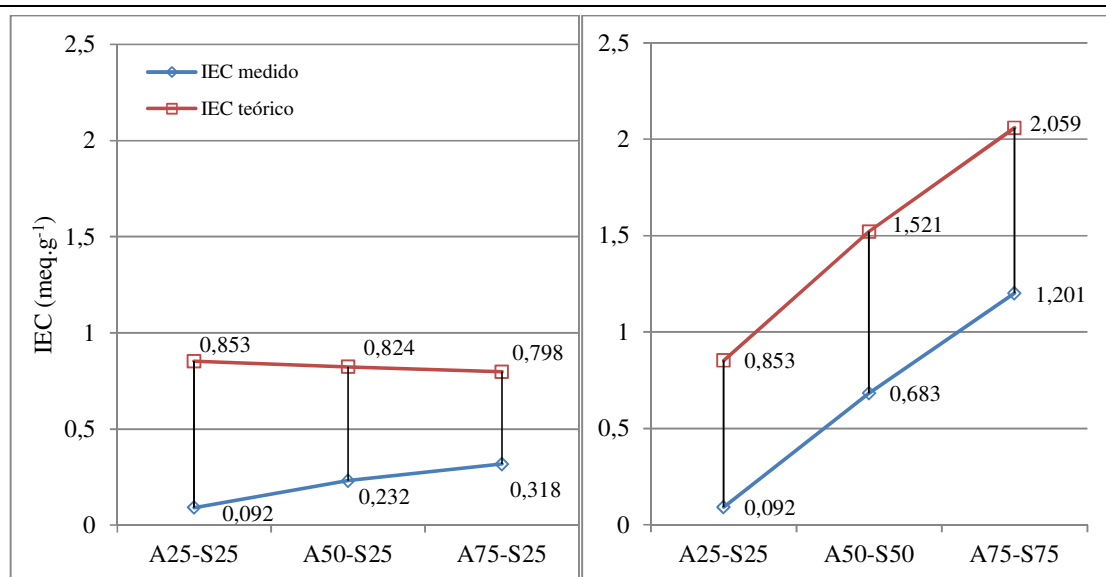


Figura 99: IEC dos polímeros reticulados na forma ácida, apresentado em duas séries: A25-S25, A50-S25 e A75-S25, com teores crescentes de ABFA (esquerda) e A25-S25, A50-S50 e A75-S75, com teores crescentes de ABFA e SCFS (direita).

Analisando-se ambas as séries (Figura 99), pode-se perceber uma clara tendência ao crescimento do IEC com o aumento combinado do SCFS com ABFA e também com o aumento do ABFA isoladamente. Sobre o primeiro efeito, recorre-se à análise já realizada, quando da discussão dos resultados dos ensaios de fração de gel, para explicá-lo. Fazendo-se aumentar a população disponível de monômeros SCFS em detrimento dos monômeros CFS durante a reação de polimerização, naturalmente mais monômeros SCFS serão incorporados à cadeia polimérica, seja ela reticulada ou não. Aumentando-se simultaneamente o teor de ABFA, as cadeias reticuláveis, quando reticuladas tenderão a conter uma maior proporção de monômeros SCFS, revelando-se na forma de um maior valor de IEC nas formas R-Ac dos polímeros.

A série onde apenas a concentração dos monômeros ABFA é aumentada enquanto a concentração de SCFS é mantida fixa, porém, não pode ser explicada da mesma maneira. Durante a investigação preliminar da síntese de um polímero A25-S25, a formação concomitante e concorrente de cadeias poliméricas polares, ricas em monômeros SCFS, e de moléculas apolares, pobres em SCFS, foi identificada via extração líquido-líquido, por meio da qual os diferentes sistemas foram separados. Considerando, a hipótese de que os monômeros ABFA e SCFS (mais volumosos) sejam incorporados alternadamente com os monômeros BFA e CFS (menos volumosos), formando blocos, caso exista no meio reacional

---

uma tendência à formação concomitante de cadeias polares e apolares, há de se esperar que as primeiras sejam ricas em SCFS e pobres em ABFA, enquanto as segundas seguiriam relação inversa. Desta maneira, ao se executar a reticulação destes pares de cadeias, a fração polimérica pobre em ABFA, menos reticulável, mas rica em SCFS, seria praticamente perdida levando consigo parte expressiva dos monômeros SCFS, explicando com isso o baixo resultado de IEC obtido para o polímero A25-S25-R-Ac.

Por outro lado, nos polímeros A50-S25 e A75-S25, aumentando o teor de ABFA disponível no meio reacional, aumenta-se a sua disponibilidade em relação ao BFA, obrigando a sua incorporação às cadeias poliméricas em detrimento do BFA e a despeito do impedimento estérico. Desta forma, a proporção de monômero ABFA em todas as cadeias poliméricas em crescimento tende a ser mais homogênea, refletindo em uma reticulação indistinta em relação às cadeias pobres ou ricas em SCFS. Como resultado, o polímero reticulado tende a conter maior proporção de monômeros SCFS, o que reflete nos valores crescentes de IEC observados.

Uma membrana polimérica produzida a partir de um polímero com valores relativamente altos de IEC tende a apresentar uma boa condutividade protônica quando aplicada a uma célula a combustível convenientemente operada. Evidentemente, a IEC não é o único fator responsável por esta característica, mas em sistemas poliméricos baseados na sulfonação para a obtenção de condutividade protônica, pode-se dizer que ela é um fator crítico de sucesso. Neste trabalho, uma vez que os ensaios de condutividade não puderam ser realizados devido à fragilidade das membranas produzidas, os resultados de IEC são o único instrumento disponível para uma análise preditiva do seu desempenho quanto à condutividade.

Os resultados obtidos, abaixo do IEC teórico, são indicativos de que os polímeros obtidos, uma vez aplicados em uma célula a combustível, a despeito de outros fatores e parâmetros operacionais, apresentarão um valor de condutividade protônica abaixo do esperado. Dentre eles, os polímeros A50-S50-R-Ac e A75-S75-R-Ac são aqueles com os maiores potenciais de aplicação. A julgar pelos valores mais elevados de IEC obtidos, estes polímeros encontram-se mais próximos dos valores normalmente requeridos para o alcance de uma condutividade da ordem de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ , representando, portanto, os sistemas mais promissores.

---

Análise dos resultados de absorção de umidade e inchamento

Como se sabe, no entanto, a condutividade protônica não é a única característica requerida para um polímero poder candidatar-se à aplicação em células a combustível. No caso particular de uma célula cujo objetivo seja a operação a temperaturas da ordem de 120 °C, a sua capacidade de controle da umidade é fundamental. A presença de umidade, principalmente na membrana, deve ser precisamente balanceada para garantir as condições microscópicas necessárias à ocorrência dos mecanismos de condução protônica, sem com isto causar prejuízos às suas estabilidades dimensional e mecânica e ainda prejuízos para as condições operacionais da célula, tais como a necessidade de pressurização.

Na Tabela 17 podem ser encontrados os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água e de inchamento volumétrico para os cinco polímeros reticulados na forma ácida. Os ensaios foram realizados em três temperaturas, a saber, 35 °C, 60 °C e 85°C. Os dados completos dos ensaios realizados, com as massas de amostra e de água, bem como os volumes e temperaturas da água, encontram-se compilados no ANEXO E. Para a determinação dos volumes, seja do picnômetro ou das amostras analisadas, foram utilizados dados de correlação da densidade com a temperatura da água disponíveis no ANEXO F.

Tabela 17: Resultados dos ensaios de absorção de água e de inchamento volumétrico para os polímeros R-Ac.

	Absorção de água (% m/m)			Inchamento (% v/v)		
	35 °C	60 °C	85 °C	35 °C	60 °C	85 °C
A25-S25-R-Ac	+3%	+4%	+9%	-5%	-5%	+10%
A50-S25-R-Ac	0%	+1%	+10%	+2%	-1%	+6%
A75-S25-R-Ac	+3%	+11%	+20%	+2%	+8%	+24%
A50-S50-R-Ac	+2%	+27%	+667%	+1%	+43%	+965%
A75-S75-R-Ac	+78%	+150%	+227%	+112%	+175%	+223%

Cabe ressaltar que em alguns sistemas, sobretudo naqueles com menores teores de IEC e, com isso, menor tendência à absorção de água e ao inchamento, foi observada a contração das membranas. Entretanto, esse resultado adverso foi considerado erro de medida, pois, na técnica de picnometria, utilizada para as medições, observou-se uma grande dificuldade para garantir a completa imersão das amostras, que, como já dito, apresentaram tendência à

flutuação e, ainda, dificuldade para a remoção completa de bolhas de ar, que falsearam o resultado de volume.

Apesar disso, os materiais exibiram comportamento coerente frente ao aumento de temperatura conforme mostrado nas Figuras 100 e 101, nas quais os resultados de absorção de umidade e de inchamento em função da temperatura de ensaio são apresentados para cada polímero R-Ac. Para todos os polímeros R-Ac testados, ao aumentar-se a temperatura do meio, mais água foi absorvida e, com isso, maior foi o inchamento final da membrana. Este comportamento era esperado, pois, ao se aumentar a temperatura, mesmo abaixo das temperaturas de transição vítrea dos polímeros, em torno de 110 °C a 120 °C, as cadeias poliméricas tendem a ganhar maior liberdade de movimentação, sobretudo rotacional e menos translacional, permitindo uma melhor acomodação das moléculas de água em seus interstícios moleculares e poros reticulares.

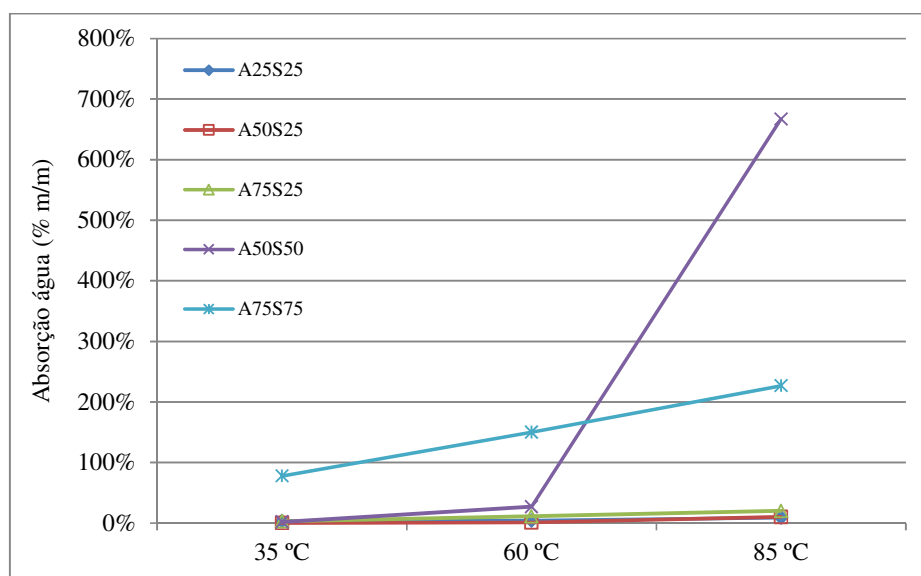


Figura 100: Absorção de água dos polímeros R-Ac em função das temperaturas de ensaio.

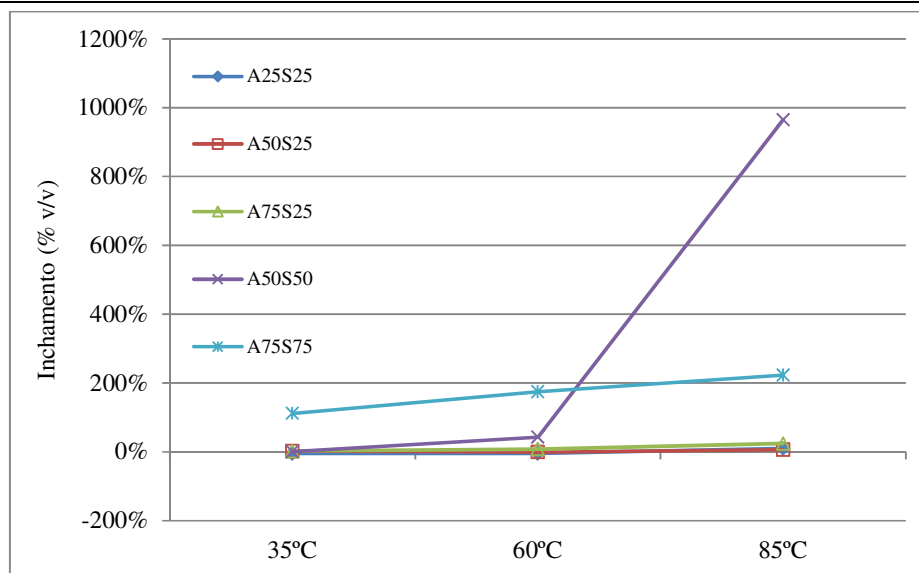


Figura 101: Inchamento dos polímeros R-Ac em função das temperaturas de ensaio.

A capacidade de absorção de água e o inchamento provocado por esta absorção são características do polímero reticulado e são dependentes, principalmente, de dois fatores: o grau de sulfonação e o grau de reticulação. Ambos atuam simultaneamente, mas de maneira concorrente, competindo pela entrada de mais umidade ou pelo bloqueio da sua entrada. O grau de sulfonação, expresso como a IEC, é importante para a membrana, pois, é por meio dos grupos sulfônicos que a condutividade protônica encontra um mecanismo eficiente de condução. Por outro lado, um polímero terá mais tendência à absorção de água, quanto maior for o seu grau de sulfonação, uma vez que os grupos ácidos sulfônicos são grupos polares, capazes de formar interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio com as moléculas de água, estabilizando-as entre as cadeias poliméricas. Por outro lado, o grau de reticulação tem a função de limitar fisicamente a absorção de água pelo polímero reticulado. Quanto maior o grau de reticulação do polímero, maior será a limitação imposta ao estiramento das ligações carbono-carbono e menores serão as possibilidades de reorganização, rotação e translação das cadeias poliméricas para acomodar as moléculas de água. Desta maneira, um maior grau de reticulação tende a impedir a reorganização e expansão da cadeia polimérica, limitando, por consequência, a entrada de água no material em estudo.

Nos polímeros estudados, contudo, a presença do monômero ABFA não parece produzir um efeito direto sobre o grau de reticulação, uma vez que o aumento do teor de ABFA deveria produzir uma maior densidade de reticulação. Os resultados dos ensaios de fração de gel

---

sugerem uma boa reticulação dos polímeros, porém, esses resultados não podem ser considerados extensíveis ao grau de reticulação. O ensaio de fração de gel indica a massa de material reticulado, ou seja, o número de cadeias interligadas por meio de ligações covalentes, porém, a sua relação com o número de ligações formadas entre estas cadeias, ou seja, com a densidade de reticulação, não é direta. Com isso, pode-se ter um polímero com elevada fração de gel, mas com um baixo grau de reticulação, ou mesmo o contrário.

Analisando-se a série de polímeros A25-S25-R-Ac, A50-S25-R-Ac e A75-S25-R-Ac, a despeito do teor crescente de monômeros ABFA, que deveria promover uma maior densidade de reticulação, observa-se uma tendência crescente (na ordem apresentada) à absorção de umidade e ao inchamento. Apesar desta tendência crescente, porém, deve-se atentar que em valores absolutos, os resultados de inchamento e absorção de água são relativamente baixos, sobretudo nas temperaturas mais baixas, refletindo de maneira coerente os resultados de IEC destes polímeros, baixos em termos absolutos, mas com uma tendência de crescimento. Na temperatura de 85 °C, porém, apesar do relativamente baixo IEC, o polímero A75-S25-R-Ac apresentou absorção de umidade igual a 20% m/m e inchamento igual a 24% v/v, valores considerados elevados em termos de estabilidade dimensional para a aplicação pretendida.

Os polímeros A50-S50-R-Ac e A75-S75-R-Ac apresentaram valores de absorção de umidade e de inchamento mais elevados do que os três primeiros, consequência de possuírem IECs mais elevados, apesar de possuírem também frações de gel superiores. Na prática o aumento do IEC deveria ser, ao menos parcialmente, compensado pelo aumento da reticulação; no entanto, especialmente no caso do polímero A50-S50-R-Ac, não é isso o que se observa. Este polímero apresentou resultados razoáveis nas temperaturas de 35 °C e 60 °C, com absorção de umidade igual a 2% m/m e 27% m/m e inchamento de 1% v/v e 43% v/v, respectivamente nestas temperaturas, resultados esperados, dado ao maior valor de IEC deste polímero, mesmo que parcialmente controlados pela reticulação.

No ensaio realizado a 85 °C, entretanto, o polímero A50-S50 apresentou +667% m/m de variação de massa devido à absorção de água e +965% v/v de inchamento, resultados superiores inclusive aos observados para o polímero A75-S75-R-Ac na mesma temperatura. Após o experimento, verificou-se que amostra de polímero havia se fragmentado, produzindo pequenos grãos de aspecto gelatinoso (inchados), o que foi interpretado como uma incapacidade da estrutura reticulada do polímero em reter a entrada de água e ao mesmo

---

tempo manter íntegra a estrutura da membrana. Uma vez que o polímero possui elevada IEC, possui também maior tendência à inclusão de moléculas de água na sua estrutura molecular. Competiria à estrutura reticulada do polímero impedir o inchamento da membrana, evitando o estiramento das ligações, o rearranjo e o afastamento das cadeias, limitando com isso a acomodação das moléculas do absorbato. Tal inabilidade em limitar a entrada das moléculas de água foi atribuída a um baixo grau de reticulação. Mesmo que este polímero possua uma fração de gel relativamente alta, acredita-se que o polímero na forma reticulada possua densidade de reticulação baixa, o suficiente para produzir uma estrutura tridimensional e a insolubilidade característica de um polímero reticulado, mas insuficiente para manter a estrutura íntegra ante a elevada absorção de moléculas de águas forçadas pela sulfonação.

O polímero A75-S75-R-Ac apresentou elevados valores de absorção de umidade e de inchamento em todas as temperaturas testadas. Mesmo na temperatura de 35 °C, o polímero exibiu 78% de aumento de massa e 112% de aumento de volume, chegando a atingir 150% m/m de aumento de massa e +175% v/v de variação volumétrica nos ensaios realizados na temperatura de 60 °C, resultados muito acima do desejável. Apesar disso, mesmo a 85 °C, com uma absorção de +227% m/m de água e inchamento de 223% v/v, a membrana se manteve fisicamente íntegra e sem sinais macroscópicos de fragilização estrutural. Logo, apesar do maior IEC, neste caso, a densidade de reticulação do polímero conseguiu exercer, ao menos parcialmente, o seu papel de impedimento físico para a entrada de água, impedindo um inchamento acima da capacidade física de resistência da rede polimérica.

A hipótese de baixo grau de reticulação dos polímeros, acima apresentada, é corroborada pelas evidências encontradas nos resultados das análises de FTIR, por meio das quais foram observados indícios de que a incorporação do ABFA nos polímeros não seria proporcional ao aumento da sua concentração no meio reacional, tal como ilustrado na Figura 84. Além disso, também por meio das análises de FTIR, foram observadas evidências de baixa densidade de reticulação, mesmo nos polímeros reticulados, por meio da baixa intensidade de absorção da banda atribuída aos grupos carbonila oriundos do agente de reticulação (Figura 86). Investigação adicional é necessária para esclarecer essa questão, não apenas em termos do grau de reticulação dos polímeros, mas, sobretudo em relação aos fatores que favorecem ou desfavorecem o aumento da densidade de reticulação, para que em trabalhos futuros, esta característica possa ser modulada, juntamente com o IEC, para produzir materiais customizáveis para a aplicação pretendida.

Por fim, os ensaios de condutividade protônica pretendidos não puderam ser realizados, pois os materiais obtidos não apresentaram condições físicas para a realização das medidas. Como já mencionado, após a realização do processo de reticulação, os materiais obtidos apresentaram-se frágeis e quebradiços, amplamente fragmentados devido à sua contração. Diversas alternativas ao processo de secagem e resfriamento foram testadas visando à minimização deste efeito, tais como um resfriamento mais lento ou alteração da superfície de contato da membrana, substituindo o vidro da placa de Petri por filme plástico de polietileno de alta densidade, lâmina de “papel alumínio” ou mesmo lubrificação com lubrificante à base de silicone em “spray”. Em todos os testes, porém, um produto largamente fragmentado foi obtido e, ainda, sempre frágil e quebradiço. Este aspecto físico das membranas reticuladas obtidas, seja nas formas R-Na ou R-Ac, aliado à sua elevada fragilidade, impediu a realização de ensaios de condutividade protônica.

A condutividade protônica de PEMs é determinada na direção do plano usando a técnica de espectrometria de impedância eletroquímica<sup>(8)</sup> na faixa de frequência de 100 Hz a 100 kHz. Uma célula unitária com dois eletrodos de platina é montada em um prato de Teflon® com 0,5 cm de distanciamento. A condutividade protônica como uma função da umidade relativa e da temperatura é calculada da equação:

$$\lambda = \frac{d}{t_s \cdot w_s \cdot R} \quad (\text{eq. 16})$$

Na qual  $d$  é a distância entre os dois eletrodos,  $t_s$  e  $w_s$  são a espessura e largura da membrana respectivamente, e  $R$  é o valor de resistência medida (impedância<sup>(9)</sup>) (BI *et al.*, 2010).

---

<sup>8</sup> A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos relacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). Durante o experimento, um sinal de corrente alternada de pequena amplitude é aplicado no sistema (HAMDY; EL-SHENAWY; EL-BITAR, 2006). As análises da resposta do sistema contem informações sobre as interfaces, sua estrutura e reações que estão ocorrendo (LASIA, 1999).

<sup>9</sup> Como a resistência, a impedância é a medida da habilidade de um circuito para resistir à passagem de uma corrente elétrica. Diferentemente da resistência, porém, a impedância não segue a lei de Ohm e depende da frequência. Normalmente, ela é determinada pela medida da corrente gerada quando se aplica uma tensão alternada a um dispositivo eletroquímico.

---

Outro ponto de grande relevância que permanece aberto e que deverá ser abordado em trabalhos posteriores é o aprofundamento do estudo da dinâmica de reação da polimerização, envolvendo o estudo do grau de polimerização, determinação da massa molar média e a sua dispersão. A reticulação é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalentes, produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Partindo, porém, de moléculas com baixo número de meros e, conseqüentemente, baixas massas molares, a reticulação, caso não seja densa o bastante, pode não ser capaz de produzir estruturas tridimensionais interligadas suficientemente grandes para conferir-lhe as características dos termorrígidos, tal como a insolubilidade. Desta forma, faz-se necessária a pesquisa a respeito do grau de polimerização dos polímeros obtidos, por meio de técnicas analíticas, tais como a cromatografia de permeação em gel (GPC) que permitam conhecer o perfil de massas molares obtidos, assim como a sua dispersão, permitindo também a comparação do comportamento relativo dos diferentes polímeros produzidos.

Além do grau de polimerização, o estudo das reatividades relativas dos monômeros e das suas conseqüentes dinâmicas de sequenciamento e de incorporação à cadeia polimérica em crescimento, produzindo copolímeros em bloco, alternados ou aleatórios, é também fundamental para a compreensão do comportamento do copolímero e do ordenamento espacial das cadeias poliméricas reticuladas e não reticuladas finalmente produzidas. Essas informações possibilitarão, enfim, aprofundar a discussão sobre alguns efeitos aqui relatados, mas não completamente compreendidos, tais como os fatores que levaram à baixa incorporação do monômero SCFS nos polímeros reticulados, ou mesmo a influência da presença do monômero SCFS sobre a reticulação.

Pensando, por fim, nas propriedades finais da membrana reticulada, o conhecimento e, principalmente, o controle do tipo de copolímero produzido (em bloco, aleatório ou alternado) é essencial para se alcançar um desempenho otimizado da membrana em operação. Pode-se especular que os copolímeros ideais seriam aqueles perfeitamente aleatórios ou alternados em termos de adição dos monômeros ABFA e SCFS. Relativamente ao monômero ABFA, uma distribuição aleatória ou alternada e não em blocos destes monômeros, permitiria a criação de uma estrutura tridimensional bastante homogênea. Uma rede de ligações covalentes ligando diferentes moléculas e segmentos poliméricos permitiria um controle adequado da absorção e perda de umidade, com boa estabilidade dimensional e mecânica. Um copolímero em bloco em relação ao monômero ABFA, por outro lado, criaria redes covalentes muito densas e

---

localizadas em regiões específicas, possivelmente deixando partes do polímero praticamente livres para a absorção e acomodação de grandes quantidades de umidade, causando inchamento e perda de propriedades. No caso do SCFS, porém, segundo a literatura geral que aborda o mecanismo de condução protônica através de ionômeros (KREUER *et al.*, 2004; COLLIER *et al.*, 2006; HUTH; SCHAAR; OEKERMANN, 2009; KAWAI; KONNO; GOTO, 2007), este processo se dá através de canais iônicos hidratados, “clusters” iônicos por meio dos quais os mecanismos de difusão estrutural e de difusão veicular se processam. Assim, ao menos em termos do monômero SCFS, idealmente, um copolímero em blocos seria o mais apropriado.

---

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho relata a síntese de uma nova série de polímeros do tipo poli(arileno éter sulfona) sulfonadas reticuláveis destinados à produção de membranas poliméricas trocadoras de prótons para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC. Nele estão sintetizados os resultados de uma série de estudos aprofundados acerca da rota de síntese de um conjunto de polímeros totalmente novo, cujas rotas de síntese e produção de artefatos condutores de prótons não havia sido, até então, descritas nas literaturas geral e específica. A principal contribuição deste trabalho é o estabelecimento de uma linha de pesquisa totalmente nova, não somente ao Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros da UFMG, mas, também, para toda a comunidade acadêmica e científica dedicada ao desenvolvimento de PEMs.

Uma vez que a pouca literatura disponível para sistemas similares mostrou-se ambígua e, ainda, que as rotas de síntese dos polímeros e das membranas reticuladas não se mostraram triviais, a realização deste trabalho contribuiu de maneira efetiva para o avanço do conhecimento na área de síntese de membranas poliméricas reticuladas para a aplicação em células a combustível. Novos métodos foram desenvolvidos, amplamente analisados e discutidos, de forma que o elenco de observações e de pontos de atenção listados levará à construção de uma rota completa de síntese muito mais e eficaz.

Os resultados apresentados permitem concluir que os monômeros bisfenol-A (BFA) e bis(4-clorofenil)sulfona (CFS), ambos produtos comerciais, possuem pureza e características adequadas para a aplicação. O monômero bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio (SCFS) foi sintetizado a partir do CFS e teve a sua estrutura química confirmada pela interpretação do espectro de FTIR. As análises térmicas subsequentes do produto, no entanto, sugeriram a presença de umidade no monômero, o que foi posteriormente confirmado e atribuído à elevada higroscopicidade da substância, resultado do seu elevado grau de sulfonação.

A caracterização do monômero 2,2'-dialilbisfenol A (ABFA), adquirido no mercado, sugeriu a inadequação do produto à síntese dos polímeros, devido à presença de impurezas, tais como o 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, cuja estrutura possui apenas um ponto de reticulação, o que pode atuar como um terminador da polimerização. A purificação do monômero, previamente à sua utilização na síntese, não se mostrou prática e foi descartada. Apesar disso,

---

a síntese bem sucedida do polímero A50-S0 demonstrou que a aplicação do monômero, a princípio, não afetou o “andamento” da polimerização, sendo o monômero, portanto, adequado à síntese.

A síntese do primeiro polímero A50-S50-NR-Na, conduzida preliminarmente em reator de bancada, levou à obtenção de um material com propriedades mecânicas reduzidas e elevada solubilidade em água. Apesar dos resultados positivos em teste qualitativo para íons cloreto, utilizados como indicadores de ocorrência da reação de polimerização, inicialmente, a solubilidade resultante foi atribuída a um elevado grau de sulfonação aliado a um baixo grau de polimerização, a qual se atribuiu à presença de oxigênio no ambiente reacional. A produção de uma membrana reticulada baseada neste polímero levou à obtenção de um artefato quebradiço, de aspecto vítreo e, ainda, “solúvel” em água. Acredita-se que o baixo grau de reticulação da membrana tenha sido resultado combinado da presença de oxigênio e do baixo grau de polimerização do polímero precursor.

A segunda síntese preliminar, visando o estudo mais aprofundado da rota de síntese, do mecanismo de polimerização e o do “andamento” da reação, foi realizada em reator automático, com controle de temperatura e atmosfera inerte. O polímero obtido, desta vez do tipo A25-S25, apresentou-se menos solúvel em água, tendo formado uma emulsão estável em contato com a mesma. A investigação da estabilidade da solução diante de diferentes solventes demonstrou a viabilidade de recuperação parcial do polímero com tolueno, contrariando os dados de literatura, sendo explicada por meio da polaridade atribuída ao polímero pela presença dos grupos sulfônicos adicionados à cadeia. O polímero recuperado desta forma foi caracterizado por FTIR, por meio da qual se verificou a existência de bandas características, sobretudo da banda observada em torno de  $1247\text{ cm}^{-1}$ , associada à presença de grupamentos de éter aromático, evidência de que a polimerização ocorreu segundo o mecanismo proposto. Partindo deste polímero, ainda por meio de processo de extração líquido-líquido com água e tolueno, verificou-se que dois tipos distintos de cadeias tinham sido concomitantemente formadas durante a polimerização: um tipo polar, rico em monômeros SCFS, e um tipo mais apolar, pobre em SCFS. Tais argumentos são sustentados pelas solubilidades relativas dos dois tipos de cadeias nos diferentes solventes e em dados de FTIR, por meio da qual a banda em torno de  $1210\text{ cm}^{-1}$ , característica do monômero SCFS, não foi observada naquelas cadeias, ditas mais apolares. Por fim, a caracterização de alíquotas coletadas em diferentes estágios da polimerização, por meio de FTIR e TG, permitiu

---

comprovar a formação de um “polímero” durante o procedimento de síntese realizado. Amostras de materiais reticulados, produzidas a partir deste polímero por meio de reticulação em solução em tubo de ensaio lacrado, apresentaram resultados promissores.

Com base nos resultados preliminares, quatro novos polímeros foram sintetizados, novamente em reator automático, sendo eles: A0-S0, A50-S0, A0-S10 e A0-S25, com o objetivo principalmente de avaliarem-se os efeitos isolados e combinados dos quatro monômeros empregados nas sínteses originais. Os polímeros A0-S0 e A50-S0 foram recuperados das suas respectivas soluções poliméricas por meio de desestabilização com água, tal como previsto na literatura e de forma coerente com a sua estrutura molecular, mais apolar. A recuperação dos polímeros A0-S10 e do A0-S25, entretanto, somente foi possível com a utilização de solução ácida. A precipitação dos polímeros em meio ácido foi creditada a um processo de troca iônica, no qual os íons  $\text{Na}^+$  dos grupos sulfônicos seriam trocados pelos íons  $\text{H}^+$  da solução, produzindo ácido sulfônico, que, reduzindo a natureza polar do polímero, provocaria a sua precipitação na forma de flocos. Este procedimento de recuperação foi adotado para todas as sínteses subsequentes, contrariando as metodologias descritas em literatura. Membranas reticuladas com o polímero A50-S0 e novamente com o polímero A25-S25, foram produzidas. As membranas A50-S0-R apresentaram-se insolúveis em água e DMAc, enquanto as membranas A25-S25-R apresentaram-se insolúveis em água, porém, ainda solúveis em DMAc, sugerindo a existência de efeitos negativos do monômero SCFS sobre a eficiência de reticulação. Este efeito foi atribuído à acidez residual do polímero (dado o método de recuperação empregado) e à relatada instabilidade do monômero BPO frente a agentes eletrófilos, sugerindo a necessidade de neutralização do polímero visando a reticulação posterior.

Os polímeros constituintes da série obtida por meio de planejamento de experimentos, visando o estudo das propriedades de membranas obtidas com diferentes graus de sulfonação e de reticulação, foram obtidos com rendimento mássico sempre acima de 70%, o que foi considerado razoável, apesar das presenças de umidade e solvente de síntese confirmadas por FTIR e TG.

Previamente à produção das membranas reticuladas, as soluções poliméricas foram neutralizadas, visando à remoção da acidez residual do processo de precipitação do polímero. De cada uma destas soluções, uma amostra identificada como NR-Na foi reservada com vistas

à caracterização comparativa com os materiais reticulados. O restante das soluções foi reticulado com BPO e o produto reticulado (R-Na), de aspecto frágil e quebradiço, foi tratado com solução ácida de  $H_2SO_4$  para a promoção das membranas à sua forma ácida (R-Ac). Durante este processo, verificou-se que as membranas A25-S50-R-Na, A25-S75-R-Na, A50-S75-R-Na, A75-S50-R-Na apresentaram solúveis, indicando a ineficiência do processo de reticulação nestes casos. Este resultado adverso foi associado ao monômero SCFS, uma vez que este era a única variável existente entre este grupo e os demais polímeros, nos quais o processo de reticulação foi efetivo. Durante a síntese da série de polímeros, uma nova batelada de SCFS foi produzida e empregada na síntese desses quatro polímeros. A caracterização posterior via TG desta batelada de SCFS em relação àquela utilizada para as demais sínteses, mostrou indícios de diferenças entre os materiais, revelado por diferença de estabilidade térmica da ordem de  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , o que foi considerado natural, uma vez que se trata de um material sintetizado em bancada. Investigação adicional seria necessária para o entendimento deste fenômeno e a confirmação da influência do monômero sobre a ineficiência de reticulação dos polímeros.

A análise dos espectros de FTIR dos polímeros e das membranas reticuladas e não reticuladas permitiu a identificação das bandas características dos monômeros SCFS ( $1203\text{ cm}^{-1}$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) e dos monômeros ABFA ( $967\text{ cm}^{-1}$ ), por meio da qual evidências de baixa incorporação deste monômero puderam ser observadas, sugerindo a sua relação com os polímeros não reticulados. Além disso, a banda próxima a  $1711\text{ cm}^{-1}$  observável nos polímeros reticulados, sobretudo na forma R-Na, foi associada à grupos carbonila, oriundos do agente de reticulação (BPO). A redução da intensidade de absorção destes grupos nos polímeros R-Ac em relação às formas R-Na sugere que parte destes grupos possam ter sido lixiviados do polímero pelo processo de troca ácida, indicando um possível baixo grau de reticulação dos grupamentos alila. Objetivando a explicação deste efeito, foram propostos dois mecanismos de pseudoreticulação, que, atuando em conjunto ou isoladamente, impedem ou prejudicam o andamento do processo de reticulação desejado, produzindo um polímero com baixo grau de reticulação.

Em ensaios de fração de gel dos cinco polímeros reticulados na forma R-Na, observou-se resultados de fração de gel da ordem de 70-75% para os polímeros A25-S25, A50-S25 e A75-S25. Ao mesmo tempo, para os polímeros A50-S50 e A75-S75, resultados da ordem de 85% e 90%, respectivamente, foram observados. Estes resultados sugerem que a presença do

monômero SCFS possa favorecer o processo de reticulação, porém, para se avaliar tais influências uma investigação acerca do grau de incorporação dos monômeros e também da sua sequência de incorporação nos copolímeros seria necessária. As hipóteses sugeridas para a explicação destes resultados foram baseadas na dinâmica de incorporação dos monômeros e a existência de impedimentos estéricos entre os monômeros mais volumosos (ABFA e SCFS). Com isso, acredita-se que uma estrutura em blocos no polímero A75-S75, com segmentos de ABFA+CFS alternados com segmentos de BFA+SCFS, favoreça a formação de “clusters” iônicos e regiões densas formadas pelos segmentos ricos em grupos alila, disponíveis para a reticulação, favorecendo a sua ocorrência, portanto. No caso do polímero A25-S25, os blocos formados pelos monômeros BFA+CFS, intercalados com os monômeros ABFA ou SCFS, dificultariam uma conformação das cadeias que permitisse a sua aproximação dos radicais alila desfavorecendo, portanto, o processo de reticulação. No polímero A75-S25, os blocos formados por pares de monômeros ABFA+CFS seriam intercalados com segmentos menores de SCFS+BFA, produzindo “clusters” iônicos menores, enquanto as regiões ricas em radicais alila ocupariam a maior parte do volume polimérico. Esta configuração conduziria a um favorecimento da reticulação, o que não se observou na prática, sugerindo a existência de outros fatores, tais como diferentes taxas de incorporações dos monômeros, requerendo ensaios complementares para a elucidação deste fenômeno e para a confirmação dos mecanismos propostos.

Os resultados das TGs realizadas revelaram a presença de umidade e de solventes (DMAc e NMP) residuais dos processos de síntese e de reticulação realizados, sobretudo nos polímeros nas formas NR e R-Na, resultados corroborados pelos ensaios de DSC e FTIR. Ainda em relação às TGs, verificou-se que todos os polímeros analisados são estáveis até temperaturas da ordem de 300 °C, temperatura superior àquelas de operação de células a combustível convencionais (entre 80 °C e 100 °C) e das células a combustível de elevada temperatura (entre 120 °C e 140 °C). Por meio das análises por DSC, as  $T_g$ 's dos polímeros A25-S25, A50-S25, A75-S25 e A50-S50, todos nas suas formas R-Ac, foram identificadas entre 110 °C e 125 °C, temperaturas consideradas inadequadas para a aplicação em células a combustível de alta temperatura, uma vez que se encontram abaixo ou muito próximas da temperatura de trabalho pretendida, aproximadamente 120 °C. A  $T_g$  do polímero A75-S75-R-Ac não foi detectada, o que foi atribuído a uma possível maior densidade de reticulação deste polímero, corroborando os resultados fração de gel, absorção de água e inchamento.

Os ensaios de IEC foram realizados tanto para a forma R-Na quanto para a forma R-Ac dos polímeros reticulados. A determinação do IEC dos polímeros R-Na teve como objetivo mensurar a proporção de grupos sulfônicos trocados durante a precipitação dos polímeros. Os resultados obtidos para os polímeros A25-S25, A50-S25 e A75-S25, porém, contrariaram a expectativa de que os resultados de IEC das formas R-Na deveriam ser inferiores àqueles da forma R-Ac, o que foi explicado pela presença de grupamentos ácidos tanto nas frações reticuladas quanto nas frações não reticuladas dos polímeros na forma R-Na. Nos polímeros A50-S50 e A75-S75, contudo, aquela expectativa inicial foi respeitada, o que foi atribuído à maior efetividade de reticulação nestes polímeros, implicando em uma maior quantidade de grupos sulfônicos “retidos”, promovendo resultados de IEC mais elevados na forma R-Ac após o processo de troca ácida. De maneira geral, porém, ao analisarem-se somente os resultados obtidos para os polímeros R-Ac, uma baixa incorporação dos monômeros SCFS fica evidente, expresso na forma de um baixo IEC, sobretudo nos polímeros AX-S25, resultado corroborado pelos ensaios de FTIR, absorção de umidade e inchamento. Apesar disso, percebe-se uma tendência ao crescimento do IEC com o aumento combinado do SCFS com ABFA, efeito atribuído à maior reticulação destes polímeros devido à maior incorporação do monômero SCFS na fração reticulada. Uma tendência ao crescimento do IEC com o aumento isolado da proporção de ABFA é também observada, o que foi atribuído, hipoteticamente, a uma maior incorporação de monômeros ABFA nos segmentos de cadeia (blocos) ricos em monômeros SCFS, devido à sua maior disponibilidade no meio reacional. Com isso, após a reticulação das frações ricas e pobres em monômeros SCFS, a fração reticulada seria mais densamente povoada com este, elevando o valor do IEC como resultado. Por fim, concluiu-se que os polímeros A50-S50-R-Ac e A75-S75-R-Ac possuem os maiores potenciais de aplicação como membranas PEM, dado a sua maior IEC, característica considerada preditiva da condutividade protônica das membranas em operação.

Nos ensaios de absorção de umidade e inchamento, os polímeros R-Ac exibiram comportamento coerente com a elevação da temperatura, ou seja, crescimento do inchamento e da absorção de umidade com o aumento da temperatura. Na série de polímeros A25-S25, A50-S25 e A75-S25 foi observada uma tendência crescente à absorção de umidade e ao inchamento com o aumento dos valores de IEC, a despeito do teor crescente de monômeros ABFA. Com isso, na temperatura de 85 °C, o polímero A75-S25-R-Ac, mesmo com baixo IEC, apresentou absorção de umidade (+20% m/m) e inchamento (+24% v/v) considerados elevados para a aplicação pretendida. Os polímeros A50-S50-R-Ac e A75-S75-R-Ac

---

apresentaram resultados ainda mais elevados, resultado dos seus IECs mais elevados. Assim, o polímero A50-S50-R-Ac apresentou absorção de umidade (+667% m/m) e inchamento (965% v/v) à 85 °C, chegando a fragmentar-se devido à inclusão de moléculas de água acima da capacidade física da estrutura reticulada. Esta incapacidade para limitar fisicamente a entrada das moléculas de água na estrutura reticulada foi atribuída a um baixo grau de reticulação das membranas, hipótese corroborada pelos resultados de FTIR e DSC.

Até este ponto, muitos aspectos dos processos de síntese, bem como do desempenho das membranas resultantes deles, permanecem obscuros ou apenas parcialmente compreendidos. Apesar disso, porém, grande parte do caminho já foi percorrido. Não obstante, todas as deficiências até então apresentadas pelas membranas produzidas são passíveis de correção por meio da Engenharia de Materiais. Todas as características indesejáveis ou insuficientes acima discutidas podem ser convenientemente “manipuladas”, seja por meio do controle dos graus de polimerização, dos graus de reticulação, da dinâmica de incorporação dos monômeros durante o crescimento da cadeia, ou mesmo pelo controle da organização das macromoléculas no espaço. Para isso, no entanto, o conhecimento é fundamental e compreender as características dos materiais sintetizados e estudados, além das dificuldades e da dinâmica dos processos desenvolvidos e empregados, é essencial para se alcançar este objetivo.

Este é o primeiro trabalho do Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” diretamente ligado à produção de uma membrana desta natureza e representa um marco nas suas atividades. Este trabalho servirá como base para o direcionamento das pesquisas e trabalhos futuros, visando à obtenção de uma membrana verdadeiramente funcional, com boa condutividade protônica mesmo com baixos níveis de umidade relativa. Espera-se que a sua futura aplicação em células do tipo PEMFC de alta temperatura, venha fornecer um bom rendimento eletroquímico e baixo custo de produção e de operação, o que poderá mudar o cenário mundial de células a combustível e o modelo de produção e distribuição de energia.

---

## 7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Visando o aperfeiçoamento deste projeto de pesquisa, em estudos futuros, são listadas abaixo propostas de trabalhos de pesquisa complementares ou mesmo modificações dos processos de síntese e de análise:

- Estudar a relação existente entre os processos de polimerização *in vitro* e em reator, visando avaliar possíveis variações, resultantes da modificação dos métodos de elevação da temperatura do meio;
- Avaliar à luz das técnicas analíticas disponíveis o produto das sínteses dos monômeros SCFS e determinar as condições ótimas para a sua síntese, incluindo-se avaliar o número e posições de substituição dos grupos sulfônicos no anel aromático;
- Dada à grande demanda de tempo e materiais empregados na síntese das SPAES e sabendo ainda que outros sistemas poliméricos similares empregam características mais brandas em termos de tempo e temperatura de reação, seria conveniente a realização de estudo complementar visando a determinação das condições ótimas para a polimerização dos monômeros;
- Durante o processo de precipitação dos polímeros das suas soluções poliméricas, sugere-se a adoção de agitação mais vigorosa, visando a redução do tamanho dos flocos de polímero obtidos;
- Sugere-se ainda a realização de estudo para a determinação das melhores condições para a recuperação do polímero, variando-se simultaneamente acidez, tempo e temperatura da solução;
- Com o objetivo de reduzir-se o tamanho dos flocos poliméricos produzidos durante a precipitação, sugere-se a alteração da sequência dos materiais durante esta etapa, ao invés de verter-se a solução polimérica sobre solução ácida, verter a solução ácida sobre a solução polimérica, convenientemente agitada;
- É de grande interesse compreender o efeito causado pelo monômero SCFS sobre o resultado da polimerização, com isso, faz-se necessária a condução de pesquisa relacionada à sua caracterização e a possíveis efeitos sobre a rota de síntese;
- Para um mais completo entendimento dos sistemas poliméricos em estudo e do seu comportamento e desempenho, faz-se necessário entender a taxa e forma de incorporação dos monômeros nas cadeias poliméricas, visando avaliar-se o

---

sequenciamento dos monômeros na constituição da cadeia e também o grau de polimerização obtido;

- Com o objetivo de produzir membranas menos rígidas, frágeis e quebradiças, uma alternativa promissora pode ser a plastificação da membrana empregando-se, por exemplo, frações de poli(etileno glicol) de diferentes massas molares médias;
- Reticulação em solução, antes da evaporação do solvente, visando uma maior mobilidade de movimentação e de conformação das cadeias poliméricas durante o processo de reticulação;
- Uma opção ao processo de reticulação termicamente iniciado com peróxido de benzoíla é a fotorreticulação, empregando-se radiação ultravioleta. A utilização deste processo pode ser interessante, pois, potencialmente, permitiria um maior controle dos parâmetros e do processo de reticulação em desenvolvimento;
- Para o ensaio de IEC, sugere-se a moagem do material reticulado e a promoção de agitação vigorosa no meio salino durante a etapa de troca iônica, para garantir a máxima eficiência dos processos de transferência de massa.

---

## 8 REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação — Elaboração de referências — Apresentação. Rio de Janeiro: [s.n.], 2000.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**: Informação e documentação — Numeração progressiva das seções de um documento escrito — Apresentação. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027**: Informação e documentação — Sumário. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028**: Informação e documentação — Resumo. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

ALEMAN, J. V. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, 79, 2009. 1081-1829.

ALLCOCK, H. R. Phenyl phosphonic acid functionalized poly(aryloxyphosphazenes) as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 201, 2002. 47-54.

BANERJEE, S.; CURTIN, D. E. Nafion perfluorinated membranes in fuel cells. **Journal of Fluorine Chemistry**, 125, 2004. 1211-1216.

BEYDAGHI, H. et al. Synthesis and characterization of new proton conducting. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 2011. 13310-13316.

BI, H. et al. Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, 350, 2010. 109-116.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3ª. ed. Nova Iorque: Wiley, 1984.

---

BOLLINGER, J. N.; LEWIS, D.; MENDEZ, V. M. Benzoyl peroxide stability in pharmaceutical gel preparations. **Journal of Pharmaceutical Science**, 66, 1977. 718-722.

BRANCHI, M. et al. Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as additives in proton-conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, 2014. 14757-14767.

CAMBRIDGE Polymer Group. **Cambridge Polymer Group**, 2015. Disponível em: <<http://www.campoly.com/1018A771-6593-41FA-BC90-D2F1A19E81C4/FinalDownload/DownloadId-3E06534C991D2E4390445A0941C05659/1018A771-6593-41FA-BC90-D2F1A19E81C4/files/8913/5216/5454/benzoylperoxidedetermination.pdf>>. Acesso em: 25 janeiro 2016.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, 29, 2006. 796-804.

CASALBORE-MICELI, G. et al. Charge transport mechanism in pressed pellets of polymer proton conductors. **Solid State Ionics**, 100, 1997. 217-224.

CHANG, J. H. et al. **SULPHONATED MULTIBLOCK COPOLYMER AND ELECTROLYTE MEMBRANE USING THE SAME**. US 2006/0160960 A1, 20 julho 2006.

CHEN, S. et al. Crosslinked miscible blend membranes of sulfonated poly(arylene ether sulfone) and sulfonated polyimide for polymer electrolyte fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, 196, 2011. 9946-9954.

CHOI, B. G. et al. Enhanced transport properties in polymer electrolyte composite membranes with graphene oxide sheets. **Carbon**, 50, 2012. 5395-5402.

CHOI, J. et al. Poly(arylene ether sulfone) with tetra(quaternary ammonium) moiety in the polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 21223-21230.

---

CHOI, S.; LEE, J.; PARK, J. **CROSS-LINKED POLYAZOLE, METHOD OF PREPARING THE POLYAZOLE, ELECTRODE FOR FUEL CELL INCLUDING THE CROSS-LINKED POLYAZOLE, ELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELL INCLUDING THE CROSS -LINKED POLYAZOLE, METHOD OF MANUFACTURING THE ELECTROLYTE MEMBRANE.** US 2010/0273087 A1, 28 outubro 2010.

CNPQ. Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil, 2015. Disponível em: <<http://lattes.cnpq.br/web/dgp>>. Acesso em: 03 novembro 2015.

COLLIER, A. et al. Degradation of polymer electrolyte membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 2006. 1838-1854.

COSTAMAGNA, P. Transport Phenomena In Polymeric Membrane Fuel Cells. **Chemical Engineering Science**, 56, 2001. 323-332.

DAI, C. et al. Fabrication of novel proton exchange membranes for DMFC via UV curing. **Journal of Power Sources**, 177, 2008. 262-272.

DENG, S. et al. Hydrocarbon-based fuel cell membranes: Sulfonated crosslinked poly(1,3-cyclohexadiene) membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cells. **Polymer**, 73, 2015. 17-24.

DI VONA, M. L. et al. High ionic exchange capacity polyphenylsulfone (SPPSU) and polyethersulfone (SPES) cross-linked by annealing treatment: Thermal stability, hydration level and mechanical properties. **Journal of Membrane Science**, 354, 2010. 134-141.

ELSEVIER. Science Direct, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 2 dezembro 2015.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (DOE). **Fuel Cell Handbook**. 7<sup>a</sup>. ed. Virginia: [s.n.], 2004.

FENG, S. et al. Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications. **Journal of Membrane Science**, 335, 2009. 13-20.

---

FENG, S. et al. Synthesis and crosslinking of hydroxyl-functionalized sulfonated poly(ether ether ketone) copolymer as candidates for proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 352, 2010. 14-21.

FU, F. et al. Polyphosphazene-based copolymers containing pendant alkylsulfonic acid groups as proton exchange membranes. **Solid State Ionics**, 278, 2015. 58-64.

FURTADO FILHO, A. A. M.; GOMES, A. S. Sulfonated bisphenol-A-polysulfone based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified by electron beam irradiation, 37, 2012. 6228-6235.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. [S.l.]: Kluwer Academic Publisher, 1999.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GIL, S. C. et al. Thermally crosslinked sulfonated polyether sulfone proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 417-418, 2012. 2-9.

GIORGI, T.; WOLFGANG, M.; ANGELIKA, M. **Novel block copolymers comprising sulfonated poly(sulfones) with high ion-exchange capacity, high ion-conductivity and high stability**. EP 2 532 700 A1, 12 dezembro 2012.

GONZALEZ, E. R.; ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E. Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. **Journal of Power Sources**, 191, 2009. 344-350.

HAMDY, A. S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl. **International Journal of Electrochemical Science**, 1, 2006. 171-180.

HARA, R. et al. Polymer electrolyte fuel cell performance of poly(arylene ether ketone)-graft-crosslinked-poly(sulfonated arylene ether sulfone). **Journal of Power Sources**, 247, 2014. 932-938.

HEITNER-WIRGUIN, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. **Journal of Membrane Science**, 120, 1996. 1-33.

---

HICKNER, M. A. et al. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). **Chemical Reviews**, 104, 2004. 4587-4612.

HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. 1ª. ed. Florida: [s.n.], 2003.

HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 2008. 4915-4935.

HOU, H.; DI VONA, M. L.; KNAUTH, P. Building bridges: Crosslinking of sulfonated aromatic polymers—A review. **Journal of Membrane Science**, 423-424, 2012. 113-127.

HOUWINK, R. **Elastomers and Plastomers: their chemistry, physics, and technology**. [S.l.]: Elsevier Publishing Company, 1950.

HUTH, A.; SCHAAR, B.; OEKERMANN, T. A “proton pump” concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, 54, 2009. 2774-2780.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), 2014. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>.

IOJOIU, C. et al. From polymer chemistry to membrane elaboration A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. **Journal of Power Sources**, 153, 2006. 198-209.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, 26, 1980. 17-24.

JENKINS, A. D. et al. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, 68, 1996. 2287-2311.

JEONG, M. H.; LEE, K. S.; LEE, J. S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers containing crosslinking moiety. **Journal of Membrane Science**, 337, 2009. 145-152.

---

JUNG, M. S. et al. Sulfonated poly(arylene sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 459, 2014. 72-85.

KALAMARAS, I. et al. Thermal crosslinking of aromatic polyethers bearing pyridine groups for use as high temperature polymer electrolytes. **Journal of membrane Science**, 415-416, 2012. 42-50.

KANG, H.-G. et al. Effect of number of cross-linkable sites on proton conducting, pore-filling membranes. **Journal of Membrane Science**, 460, 2014. 178-184.

KANG, K. et al. Properties and morphology study of proton exchange membranes fabricated from the pendant sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers composed of hydrophobic and hydrophilic multi-blocks for fuel cell International. **Journal of Hydrogen Energy**, 2015. in press.

KARPENKO-JEREB, L. et al. A novel membrane transport model for polymer electrolyte fuel cell simulations. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 7077-7088.

KARPENKO-JEREB, L. et al. Theoretical study of the influence of material parameters on the performance of a polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Power Sources**, 297, 2015. 329-343.

KAWAI, J.; KONNO, Y.; GOTO, K. **PROTON CONDUCTING MEMBRANE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**. US 2007/0227872 A1, 24 MAIO 2007.

KETPANG, K. et al. Porous zirconium oxide nanotube modified Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operated under dry conditions. **Journal of Membrane Science**, 488, 2015. 154-165.

KIM, D. J.; LEE, H. J.; NAM, S. Y. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes blended with hydrophobic polymers for direct methanol fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 17524-17532.

KIM, J.-D. et al. Crosslinked SPES-SPPSU membranes for high temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 2013. 1517-1523.

---

KIM, J.-E.; KIM, D. Pendant-sulfonated poly(arylene ether ketone) (PAEK) membranes cross-linked with a proton conducting reagent for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 405-406, 2012. 176-184.

KIM, K. et al. Semi-interpenetrating network electrolyte membranes based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) for fuel cells at high temperature and low humidity conditions. **Electrochemistry Communications**, 48, 2014. 44-48.

KIM, K. et al. Poly(arylene ether sulfone) based semi-interpenetrating polymer network membranes containing cross-linked poly(vinyl phosphonic acid) chains for fuel cell applications at high temperature and low humidity conditions. **Journal of Power Sources**, 293, 2015. 539-547.

KIM, S.-U. et al. Effect of sulfonated poly(arylene ether sulfone) binder on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 23, 2015. 316-320.

KIRUBAKARAN, A.; SHAIENDRA, J.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, 2009. 2430-2440.

KO, H. et al. Synthesis and characterization of intermolecular ionic crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)s for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 390-391, 2012. 226-234.

KO, T. et al. Organic/inorganic composite membranes comprising of sulfonated Poly(arylene ether sulfone) and core-shell silica particles having acidic and basic polymer shells. **Polymer**, 71, 2015. 70-81.

KOYAMA, T. et al. **SOLID POLYELECTROLYTE, ASSEMBLY OF MEMBRANE AND ELECTRODES, AND FUEL CELL**. US 2003/0096149 A1, 22 maio 2003.

KREUER, K. D. et al. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. **Chemical Review**, 104, 2004. 4637-4678.

---

LACONTI, A. B.; HAMDAN, M.; MCDONALD, R. C. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Reino Unido: Wiley-Interscience, 2003.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J.; WHITE, R. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. Nova Iorque: Kluwer Academic/Plenum Publishers, v. 32, 1999. p. 143-248.

LAWRENCE, J.; YAMASHITA, K.; YAMAGICHI, T. Correlating electronic structure and chemical durability of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s. **Journal of Power Sources**, 279, 2015. 48-54.

LEE, C. H. et al. Preparation and characterization of proton exchange membranes based on semi-interpenetrating sulfonated poly(imide-siloxane)/epoxy polymer networks. **Energy**, 55, 2013. 905-915.

LEE, C. H.; LEE, Y. M. Highly proton-conductive thermally rearranged polybenzoxazole for medium-temperature and low-humidity polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, 247, 2014. 286-293.

LEE, H. et al. Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability. **Journal of Power Sources**, 295, 2015. 221-227.

LEE, M. S. et al. **METHOD FOR PREPARING A SULFONATED POLYARYLENE ETHER SULFONE COPOLYMER FOR FUEL CELLS**. US 2013/0253080 A1, 26 setembro 2013.

LEE, W. H. et al. Dually cross-linked polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, 282, 2015. 211-222.

LI, G. et al. New highly proton-conducting membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone)s containing fluorophenyl pendant groups, for low-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 2639-2648.

LI, K. et al. Immobilization of imidazole moieties in polymer electrolyte composite membrane for elevated temperature fuel cells. **Journal of Power Sources**, 298, 2015. 68-73.

---

LI, X. et al. Novel concept of polymer electrolyte membranes for high-temperature fuel cells based on ETFE grafted with neutral acrylic monomers. **Journal of Membrane Science**, 495, 2015. 20-28.

LI, Y. et al. Intermolecular ionic cross-linked proton conducting electrolyte membranes derived from branched sulfonated poly(ether ether ketone)s with benzoxazole pendants. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 7060-7068.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

LIU, B.; GUIVER, M. D.; ROBERTSON, G. P. **POLY(ARYL ETHER) WITH PENDENT SULFONIC ACID PHENYL GROUPS**. US 2009/0203806 A1, 13 agosto 2009.

LUFRAÑO, F. et al. Review: Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct. **Journal of Power Sources**, 243, 2013. 519-534.

LUU, D. X.; KIM, D. Strontium cross-linked sPEEK proton exchange membranes for fuel cell. **Solid State Ionics**, xxx, 2010. xxx-xxx.

MABROUK, W. et al. Ion exchange membranes based upon crosslinked sulfonated polyethersulfone for electrochemical applications. **Journal of Membrane Science**, 452, 2014. 263-270.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2004. p. 229-261.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard-Blucher, 1985.

MIYACHI, H.; TAKEDA R. **SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING THE SAME, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND FUEL CELL**. US 2009/0110998 A1, 30 abril 2009.

MORENO, N. G. et al. Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 52, 2015. 897-906.

---

MORENO, N. G. et al. Polybenzimidazole-multiwall carbon nanotubes composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 300, 2015. 229-237.

NAKANISHI, K. **Infrared Absorption Spectroscopy – Pratical**. 6<sup>a</sup>. ed. Toquio: Nankodo Co, 1972.

NIE, G. et al. Alkali resistant cross-linked poly(arylene ether sulfone)s membranes containing aromatic side-chain quaternary ammonium groups. **Journal of Membrane Science**, 474, 2015. 187-195.

OSSIANDER, T. et al. Influence of thermal post-curing on the degradation of a cross-linked polybenzimidazole-based membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 267, 2014. 323-328.

PAN, H. et al. Preparation and properties of the cross-linked sulfonated polyimide containing benzimidazole as electrolyte membranes in fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 476, 2015. 87-94.

PARK, J. et al. Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 2012. 2603-2613.

PARK, J.-Y. et al. Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 2012. 2603-2613.

PARK, K. T. et al. Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for high temperature PEMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 2011. 1813-1819.

PIVOVAR, B. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. **Polymer**, 47, 2006. 4194-4202.

QUESTEL. Orbit, 2016. Disponivel em: <<https://www33.orbit.com>>. Acesso em: 08 março 2016.

RAO, A. H. N.; NAM, S. Y.; KIM, T. H. Crosslinked poly(arylene ether sulfone) block copolymers containing pendant imidazolium groups as both crosslinkage sites and hydroxide

---

conductors for highly selective. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014. 5919-5930.

SAKAGUCHI, Y. et al. **POLYARYLENE ETHER COMPOUND CONTAINING SULFONIC ACID GROUP, COMPOSITION CONTAINING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THOSE**. US 2006/0166048 A1, 27 julho 2006.

SANKIR, M. et al. Synthesis and Characterization of 3,3-Disulfonated-4,4-dichlorodiphenyl Sulfone (SDCDPS) Monomer for Proton Exchange Membranes (PEM) in Fuel Cell Applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 100, 2006. 4595-4602.

SASIKALA, S. et al. Functionalized Bentonite clay-sPEEK based composite membranes for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, 135, 2014. 232-241.

SHUKLA, S. et al. Analysis of Low Platinum Loading Thin Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Prepared by Inkjet Printing. **Electrochimica Acta**, 156, 2015. 289-300.

SIGMA-ALDRICH. 1-Methyl-2-pyrrolidinone MSDS, 2016. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=M6762&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fm6762%3Flang%3Dpt>>. Acesso em: 20 janeiro 2016.

SIGMA-ALDRICH. N,N-Dimethylacetamide, 2016. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/271012?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 7 fevereiro 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIVARAM, S.; SINGHAL, R. K.; BHARDWAJ, I. S. A Kinetic Study of the Decomposition of Benzoyl Peroxide Assisted by Lewis Acids. **Polymer Bulletin**, 3, 1980. 27-35.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 5ª. ed. [S.l.]: Bookman, 2002.

SOLVENT polarity, 2013. Disponível em: <<http://www.stenutz.eu/chem/solv20.php>>. Acesso em: 1 abril 2013.

---

SONG, J. M. et al. The effects of EB-irradiation doses on the properties of crosslinked SPEEK membranes. **Journal of Membrane Science**, 430, 2013. 87-95.

SOUZA, J. C. **Contribuição ao estudo das células a combustível: síntese e caracterização do monômero 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA) para a obtenção de membranas trocadoras de prótons baseadas em poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 143. 2010.

SOUZA, J. C. et al. Synthesis and Characterization of the Monomer 2,2' diallylbisphenol-A (ABFA) for obtaining Proton Exchange Membranes based on Crosslinked Sulphonated Poly(Arylene ether sulphone)s. **Macromolecular Symposia**, 319, 2012. 150-160.

TANG, H. et al. Degradation Study of Nafion® Próton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, 170, 2007. 85-92.

VOGEL, A. I. **Vogels's Textbook of Practical Organic Chemistry - Apendice 2**. 5ª. ed. Singapura: Longman Scientific & Technical, 1994.

WANG, C. et al. Sulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes International. **Journal of Hydrogen Energy**, 40, 2015. 6422-6429.

WANG, F. et al. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 197, 2002. 231-242.

WANG, G. et al. Soluble sulfonated polybenzothiazoles containing naphthalene for use as proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 490, 2015. 346-353.

WANG, H. et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 2009. 388-404.

WANG, J. et al. Cross-linked proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Effects of the cross-linker structure on the performances. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 2012. 12586-12596.

WEAST, R. C. **Crc Handbook of Chemistry & Physics**. 53ª. ed. [S.l.]: Chemical Rubber Co., 2012. F4 p. Disponível em:

---

<[http://jupiter.plymouth.edu/~jsduncan/courses/2012\\_Spring/Techniques/Exams/DensityOfWater-vs-Temp.pdf](http://jupiter.plymouth.edu/~jsduncan/courses/2012_Spring/Techniques/Exams/DensityOfWater-vs-Temp.pdf)>. Acesso em: 29 dezembro 2015.

WEI, H.; CHEN, R.; LI, G. Effect of chemical structure on the performance of sulfonated poly (arylene ether sulfone) as proton exchange membrane International. **Journal of Hydrogen Energy**, 40, 2015. 14392-14397.

WEN, P. et al. A novel approach to prepare photo crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) for proton exchange membrane. **Journal of Membrane Science**, 463, 2014. 58-64.

WIPO, WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION. WIPO, World Intellectual Property Organization, 2016. Disponível em: <<http://www.wipo.int/classifications/ipc/en/general/>>. Acesso em: 09 março 2016.

WU, D. et al. A simple heat treatment to prepare covalently crosslinked membranes from sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for application in fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 348, 2010. 167-173.

WYCISK, R. et al. Direct methanol fuel cell membranes from Nafion–polybenzimidazole blends. **Journal of Power Sources**, 163, 2006. 9-17.

XIE, H. et al. Synthesis of highly branched sulfonated polymers and the effects of degree of branching on properties of branched sulfonated polymers as proton exchange membranes. **Journal of Power Sources**, 262, 2014. 328-337.

XIE, H. et al. Synthesis and properties of highly branched star-shaped sulfonated block polymers with sulfoalkyl pendant groups for use as proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 497, 2016. 55-66.

XU, C. et al. A polybenzimidazole/ionic-liquid-graphite-oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 274, 2015. 922-927.

YANG, Z.; BERBER, M. R.; NAKASHIMA, N. Design of Polymer-Coated Multi-Walled Carbon Nanotube/Carbon Black-based Fuel Cell Catalysts with High Durability and Performance Under Non-humidified Condition. **Electrochimica Acta**, 170, 2015. 1-8.

---

YOUSFI-STEINER, N. et al. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation. **Journal of Power Sources**, 194, 2009. 130-145.

ZAWODZINSKI, T. A. et al. A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. **Journal of Electrochemical Society**, 140, 1993. 1981-1985.

ZHANG, N. et al. Dual cross-linked organic-inorganic hybrid polymer electrolyte membranes based on quaternized poly(ether ether ketone) and (3-aminopropyl)triethoxysilane. **Journal of Power Sources**, 275, 2015. 815-822.

ZHANG, Q. et al. Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 354, 2010. 23-31.

ZHANG, Y. et al. Preparation and properties of novel cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) for direct methanol fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, 348, 2010. 353-359.

ZHAO, C. et al. Covalently cross-linked proton exchange membranes based on sulfonated poly(arylene ether ketone) and polybenzimidazole oligomer. **Journal of Membrane Science**, 353, 2010. 10-16.

ZHAO, C.; LIN, H.; NA, H. Novel cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 2010. 2176-2182.

ZHONG, S. et al. Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, 164, 2007. 65-72.

ZHONG, S.; LIU, C.; NA, H. Preparation and properties of UV irradiation-induced crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 326, 2009. 400-407.



## 9 ANEXOS

### ANEXO A. Relatórios de acompanhamento das sínteses

#### Síntese do polímero PAES A0-S0

Arquivo: Experiment 2014-06-04 10-25 - A0S0

Tabela Anexo A- 1: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S0.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 4/6/2014 at 10:31:38 with thermostat off and R set to 50 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 9.1369 g of `Bisphenol A` over 5 sec	00:00:10	00:00:15
3	Add 0 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 2 sec	00:00:22	00:00:24
4	Add 11.4888 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:29	00:00:30
5	Add 0 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 2 sec	00:00:36	00:00:38
6	Add 6.3587 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:45	00:00:46
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:52	00:01:05
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:01:05	00:16:08
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:08	00:28:11
10	Heat Tr to 175 °C over 10 min	04:28:11	04:38:13
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C	04:38:13	04:55:07
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min	52:55:07	53:15:09
13	End of experiment on 6/6/2014 at 16:02:06	53:30:28	53:30:28

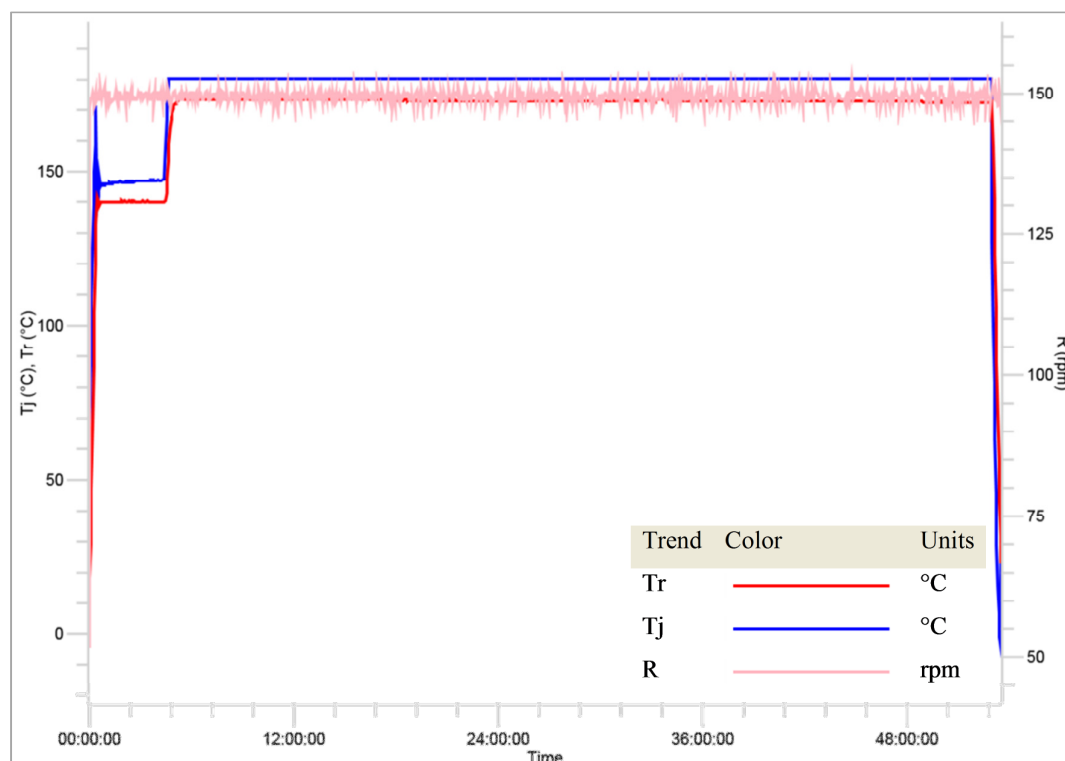


Figura Anexo A - 1: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S0.

## Síntese do polímero PAES A50-S0

Arquivo: Experiment 2014-07-22 11-14 A50S0

Tabela Anexo A- 2: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S0.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 22/7/2014 at 11:19:48 with thermostat off and R set to 150 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 4.5657 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:09	00:00:10
3	Add 6.1680 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:16	00:00:17
4	Add 11.4865g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:23	00:00:24
5	Add 0 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:31	00:00:32
6	Add 6.3587 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:38	00:00:39
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:44	00:00:56
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:56	00:16:00
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:00	00:32:24
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:32:24	04:42:26
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C	04:42:26	06:07:44
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min	54:07:44	54:27:47
13	End of experiment on 24/7/2014 at 17:59:45	54:39:56	54:39:56

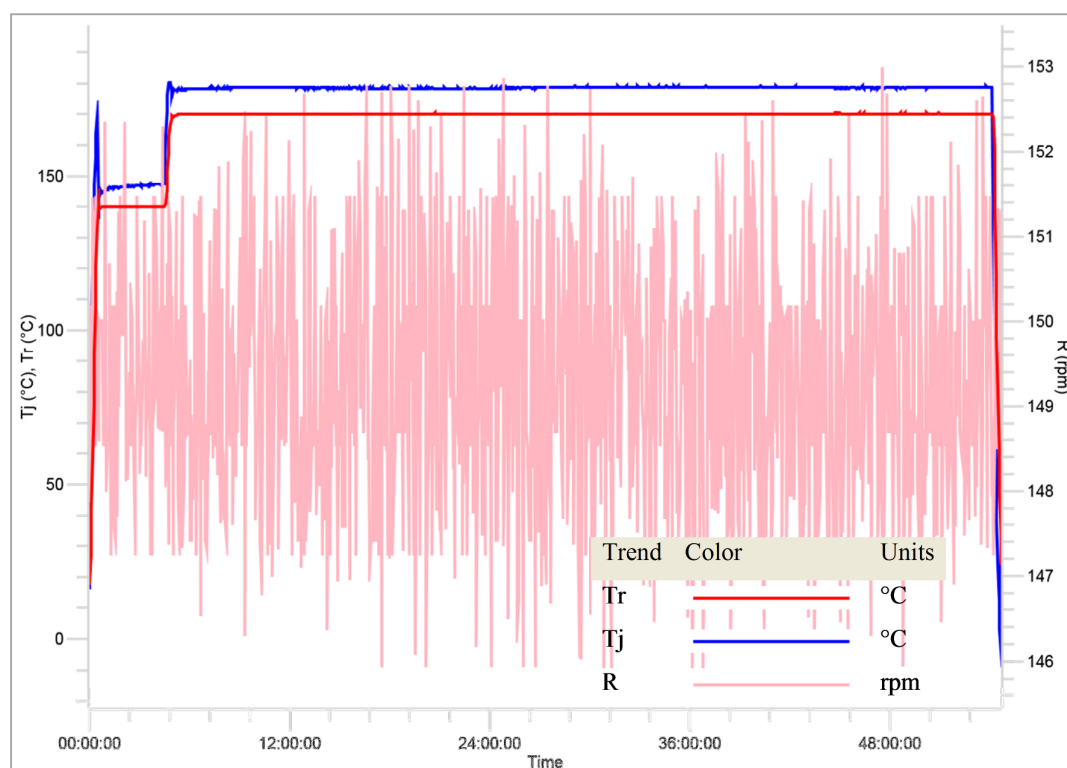


Figura Anexo A - 2: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S0.

## Síntese do polímero SPAES A0-S10

Arquivo: 2014-08-27 09-48 A0S10

Tabela Anexo A- 3: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S10.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 27/8/2014 at 10:00:53 with thermostat off and stirrer off, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 9.1311 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:08	00:00:09
3	Add 0 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 2 sec	00:00:15	00:00:17
4	Add 10.3374g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:22	00:00:23
5	Add 1.9647 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:30	00:00:31
6	Add 6.3590 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:00:37	00:00:39
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:44	00:00:57
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:58	00:16:01
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:01	00:28:31
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:28:31	04:38:34
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C	04:38:34	06:04:39
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min Details: After 00:00:01, Operation was aborted by the equipment. This usually happens if another operation has superseded this operation, a safety limit was exceeded or an emergency is pending.	53:59:48	53:59:50
13	End of experiment on 29/8/2014 at 17:26:59	55:26:06	55:26:06

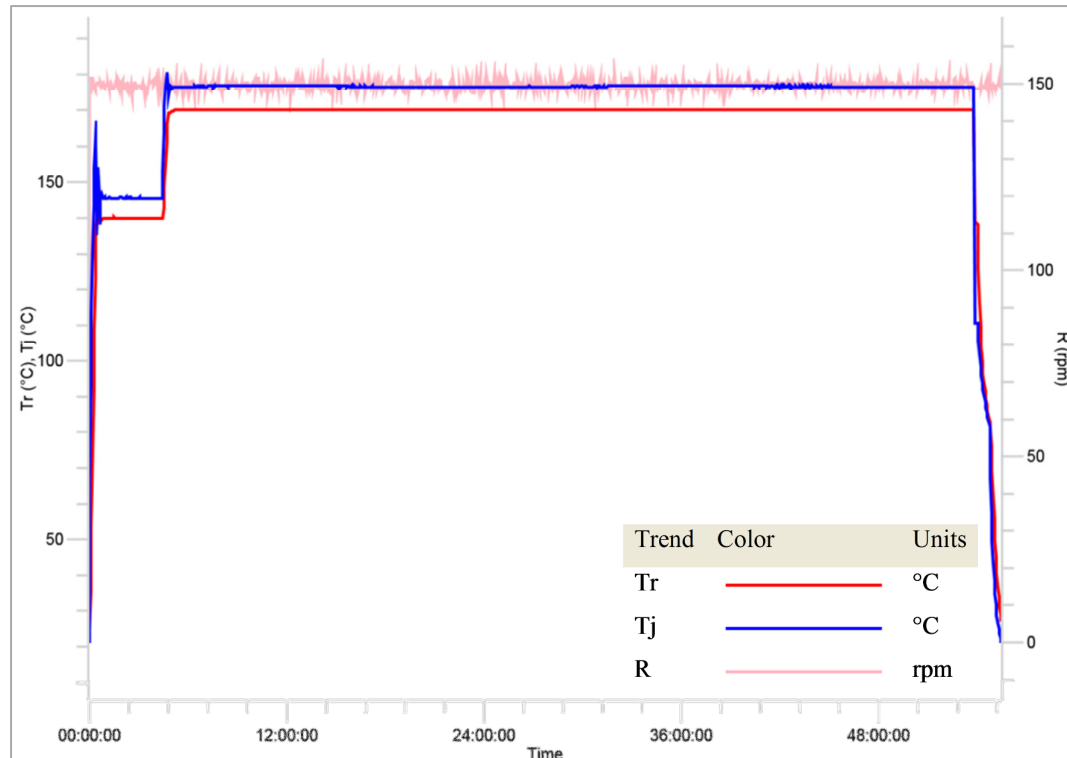


Figura Anexo A - 3: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S10.

## Síntese do polímero SPAES A0-S25

Arquivo: Experiment 2015-03-09 10-00 A0S25

Tabela Anexo A- 4: Acompanhamento da síntese do polímero A0-S25.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 9/3/2015 at 10:04:54 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 9.1315 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:11	00:00:12
3	Add 0 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 2 sec	00:00:18	00:00:20
4	Add 8.6149 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:26	00:00:27
5	Add 4.9114 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:32	00:00:33
6	Add 6.3576 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:40	00:00:41
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:46	00:00:58
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:58	00:16:02
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:02	00:27:29
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:27:29	04:37:31
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C	04:37:31	06:12:19
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min	54:12:19	54:32:21
13	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 6 sec	54:42:40	54:42:49
14	End of experiment on 11/3/2015 at 16:51:48	54:46:54	54:46:54

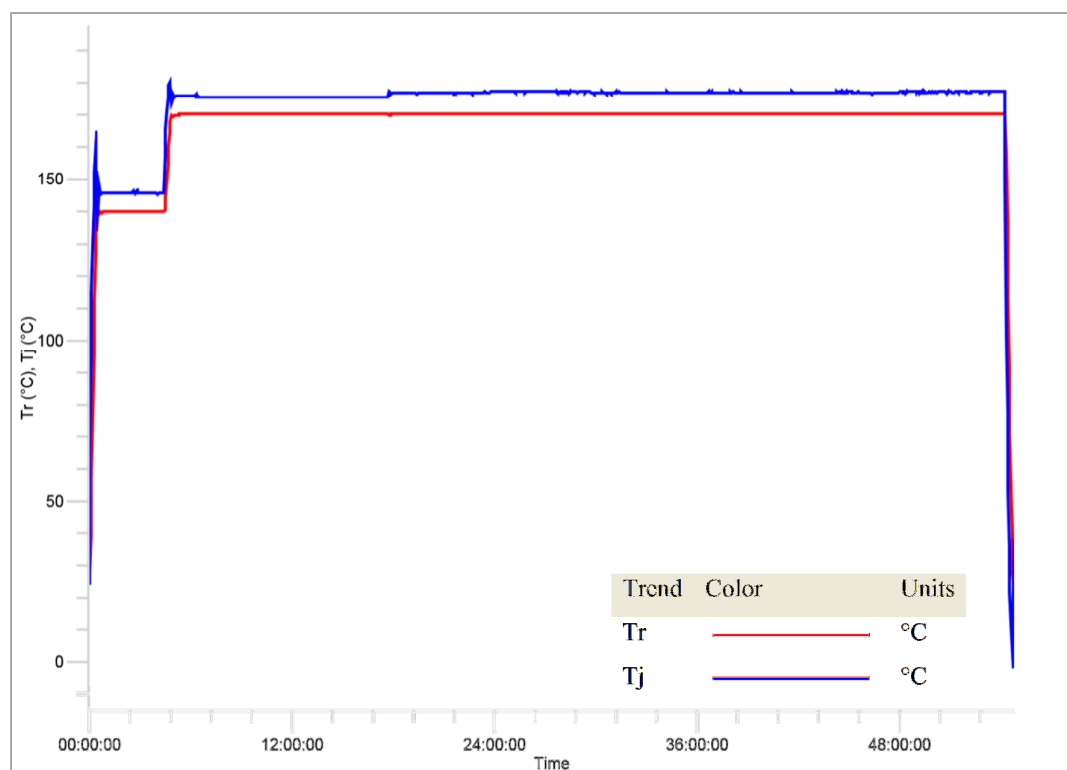


Figura Anexo A - 4: Gráfico de acompanhamento da síntese do A0-S25.

## Síntese do polímero SPAES A25-S25

Arquivo: Experiment 2015-03-23 09-49 A25S25

Tabela Anexo A- 5: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S25.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 23/3/2015 at 09:51:47 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 6.8486g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:53	00:00:54
3	Add 3.0840 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:01:00	00:01:01
4	Add 8.6149 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 2 sec	00:01:06	00:01:08
5	Add 4.9114 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:01:13	00:01:14
6	Add 6.3576 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:01:20	00:01:21
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:01:26	00:01:39
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:01:39	00:16:43
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:43	00:30:55
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:30:55	04:40:57
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C	04:40:57	06:18:59
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min	54:09:55	54:29:57
13	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 6 sec	54:40:16	54:40:24
14	End of experiment on 25/3/2015 at 16:39:59	54:48:11	54:48:11

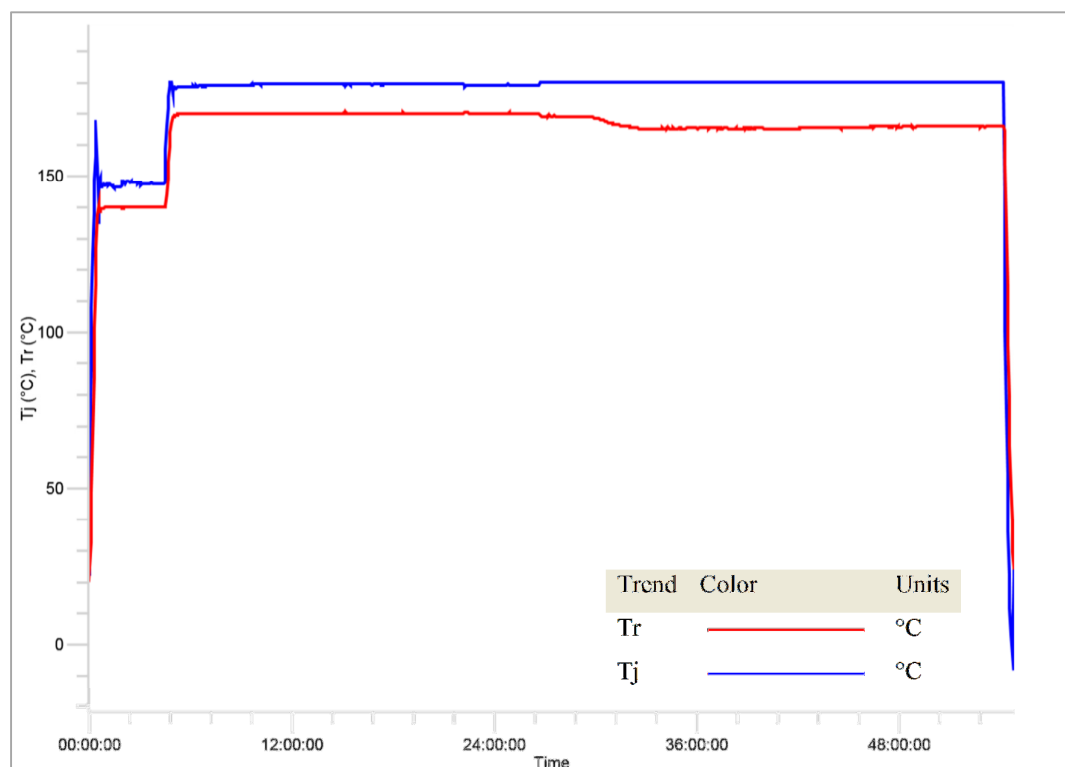


Figura Anexo A - 5: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S25.

## Síntese do polímero SPAES A50-S50

Arquivo: Experiment 2015-04-15 09-35 A50S50

Tabela Anexo A- 6: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S50.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 15/4/2015 at 09:37:55 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 4.5657 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:06	00:00:07
3	Add 6.1680g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:13	00:00:14
4	Add 5.7432 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:20	00:00:21
5	Add 9.8228 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:26	00:00:27
6	Add 6.3576 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:33	00:00:34
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:39	00:00:51
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:51	00:15:55
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:55	00:31:49
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:31:49	04:41:52
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C Details: After 49:42:26, Operation was aborted by user.	04:41:52	54:24:18
12	Cool Tr to 25 °C over 20 min Details: After 00:04:45, Operation was aborted as the Experiment was aborted.	54:24:22	54:29:07
13	End of experiment on 17/4/2015 at 16:07:03	54:29:07	54:29:07

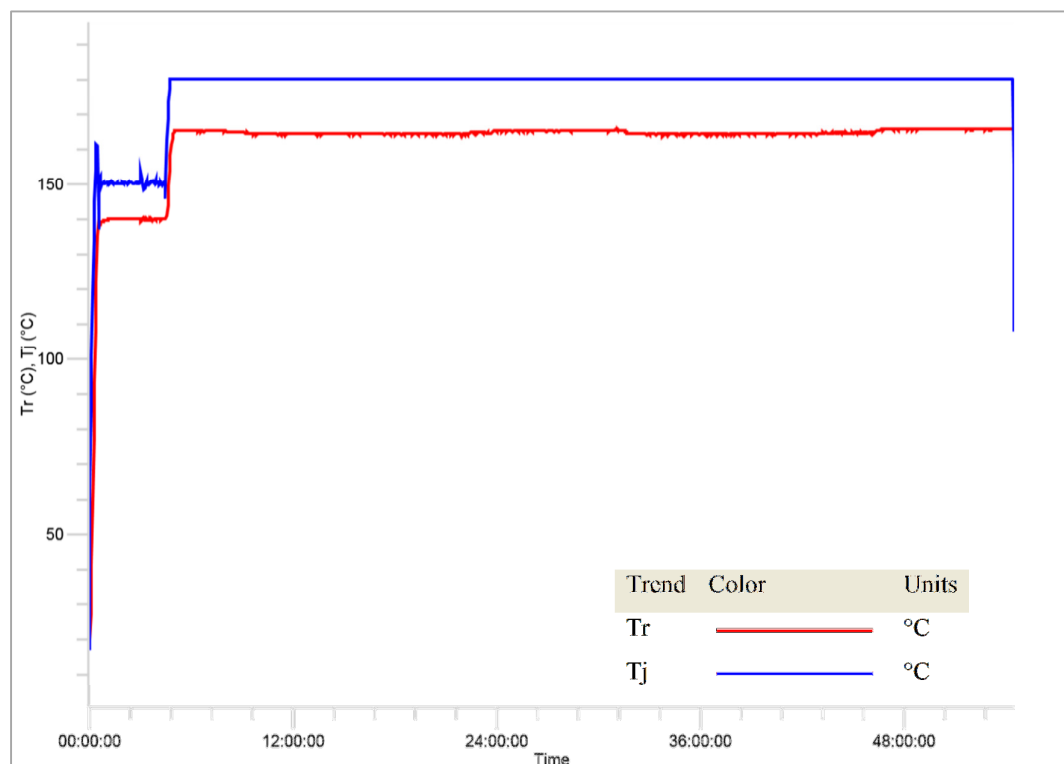


Figura Anexo A - 6: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S50.

## Síntese do polímero SPAES A75-S75

Arquivo: Experiment 2015-05-13 09-45 A75S75

Tabela Anexo A- 7: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S75.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 13/5/2015 at 09:47:24 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 2.2834 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:08	00:00:09
3	Add 9.2525 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:14	00:00:15
4	Add 2.8725 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:20	00:00:21
5	Add 14.7351 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:27	00:00:28
6	Add 6.3590 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:33	00:00:34
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:39	00:00:52
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:52	00:15:54
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:54	00:32:39
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:32:39	04:42:42
11	Wait until Tr $\geq$ 170 °C Details: After 49:39:09, Operation was aborted as the Experiment was aborted by the user from the iControl application.	04:42:42	54:21:51
12	End of experiment on 15/5/2015 at 16:09:14	54:21:50	54:21:50

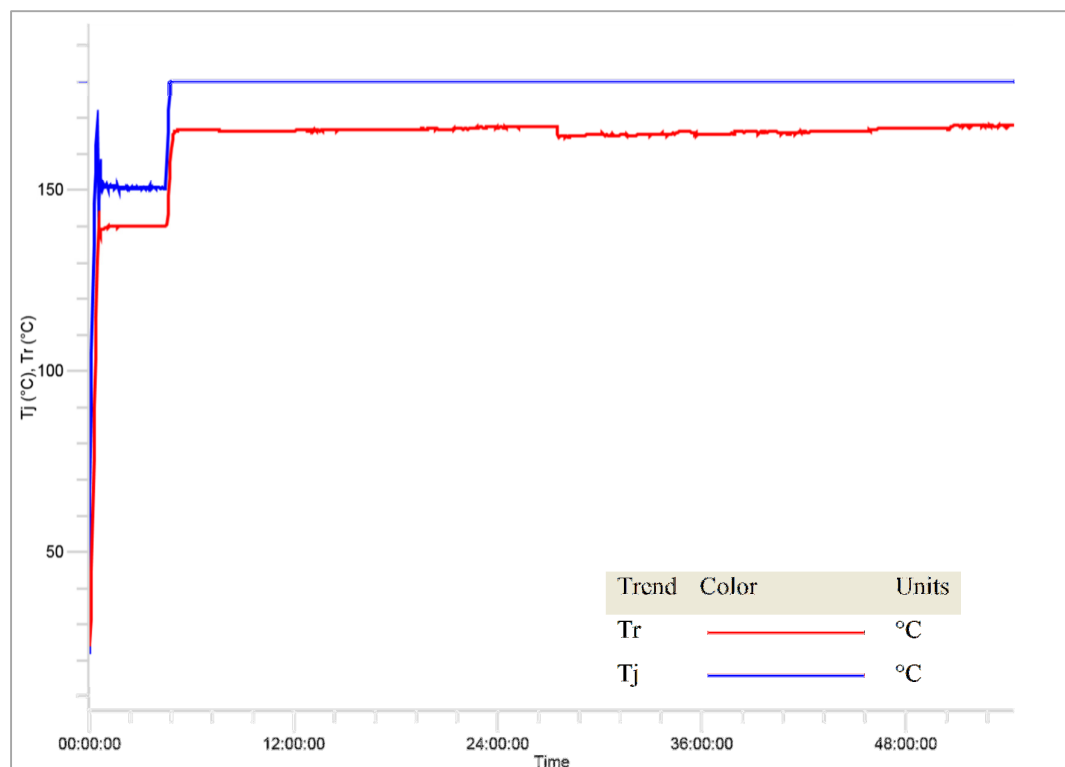


Figura Anexo A - 7: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S75.

## Síntese do polímero SPAES A50-S25

Arquivo: Experiment 2015-07-27 10-41 A50S25

Tabela Anexo A- 8: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S25.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 27/7/2015 at 10:44:44 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 4.5667 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:08	00:00:09
3	Add 6.1817 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:15	00:00:16
4	Add 8.6166 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:22	00:00:23
5	Add 4.9118 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:29	00:00:30
6	Add 6.3583 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:00:36	00:00:38
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:43	00:00:56
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:56	00:15:59
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:59	01:03:37
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	05:03:37	05:13:40
11	Wait until Tr $\geq$ 165 °C	05:13:40	05:23:57
12	Cool Tr to 25 °C over 3 sec	54:13:07	54:13:13
13	Cool Tr to 25 °C over 20 min	54:21:50	54:27:20
14	Cool Tj to 15 °C over 3 sec	54:27:20	54:27:25
15	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 6 sec	54:41:35	54:41:43
16	End of experiment on 29/7/2015 at 17:26:27	54:41:43	54:41:43

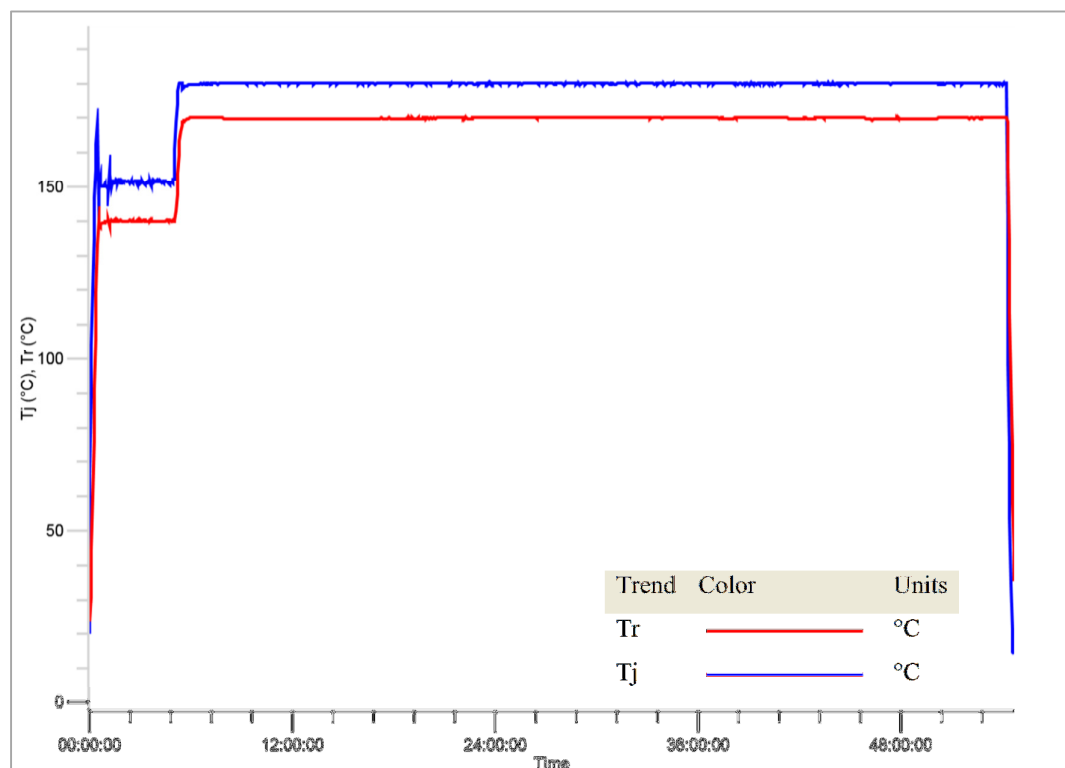


Figura Anexo A - 8: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S25.

## Síntese do polímero SPAES A25-S50

Arquivo: Experiment 2015-08-05 08-33 A25S50

Tabela Anexo A- 9: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S50.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 5/8/2015 at 08:59:17 with thermostat off and stirrer off, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 6.8494 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:08	00:00:09
3	Add 3.0964 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:15	00:00:16
4	Add 5.7468 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:22	00:00:23
5	Add 9.8238 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:28	00:00:29
6	Add 6.3582 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:00:34	00:00:36
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:40	00:00:52
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:53	00:15:56
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:56	00:30:31
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:30:31	04:40:33
11	Wait until Tr $\geq$ 165 °C	04:40:33	04:51:39
12	Cool Tr to 20 °C over 20 min	52:51:39	53:11:41
13	Wait until Tr < 30 C	53:11:41	53:18:35
14	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 10 sec	53:18:35	53:18:48
15	End of experiment on 7/8/2015 at 14:22:51	53:23:33	53:23:33

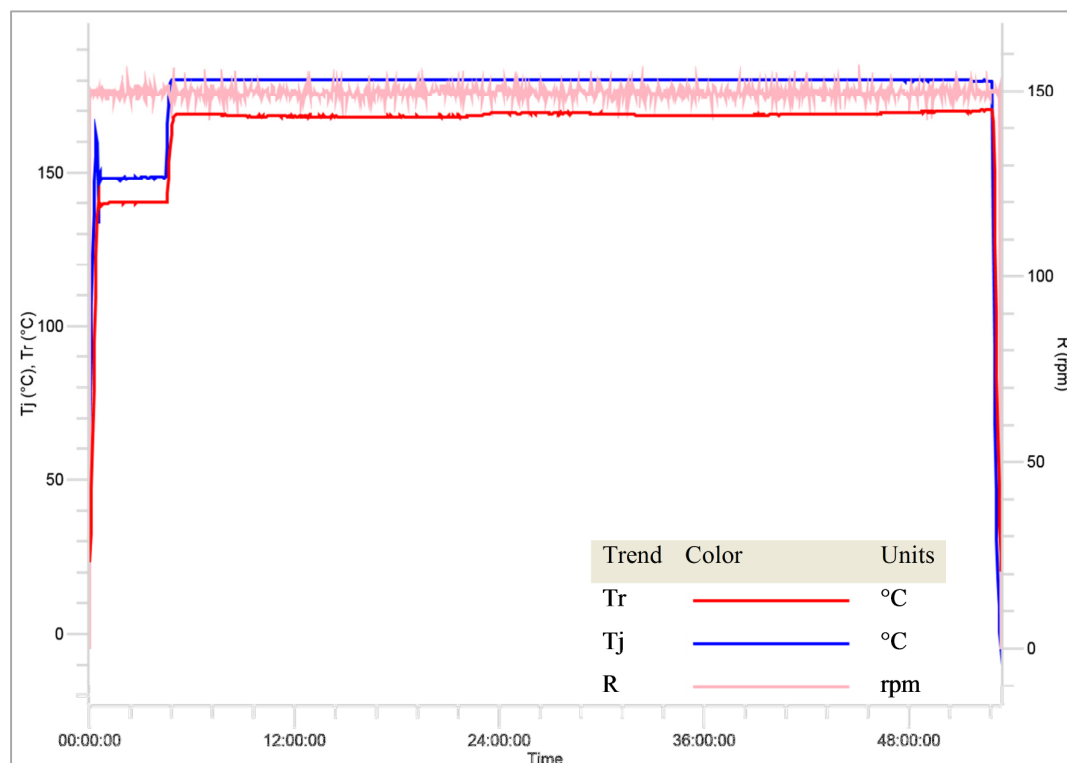


Figura Anexo A - 9: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S50.

## Síntese do polímero SPAES A75-S25

Arquivo: Experiment 2015-08-10 09-33 A75S25

Tabela Anexo A- 10: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S25.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 10/8/2015 at 09:35:46 with thermostat off and stirrer off, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Heat Tr to 25 °C over 3 sec	00:00:05	00:00:10
3	Add 2.2830 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:33	00:00:34
4	Add 9.2566 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:40	00:00:41
5	Add 8.6151 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:46	00:00:47
6	Add 4.9119 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:52	00:00:53
7	Add 6.3580 g of Carbonato de potassio over 1 sec	00:00:59	00:01:00
8	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:01:04	00:01:17
9	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:01:17	00:16:20
10	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:20	00:31:47
11	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:31:47	04:41:50
12	Wait until Tr $\geq$ 165 °C	04:41:50	04:53:11
13	Cool Tr to 20 °C over 20 min	52:53:11	53:13:14
14	Wait until Tr < 30 C	53:13:14	53:23:33
15	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 10 sec	53:23:33	53:23:45
16	End of experiment on 12/8/2015 at 15:37:42	54:01:56	54:01:56

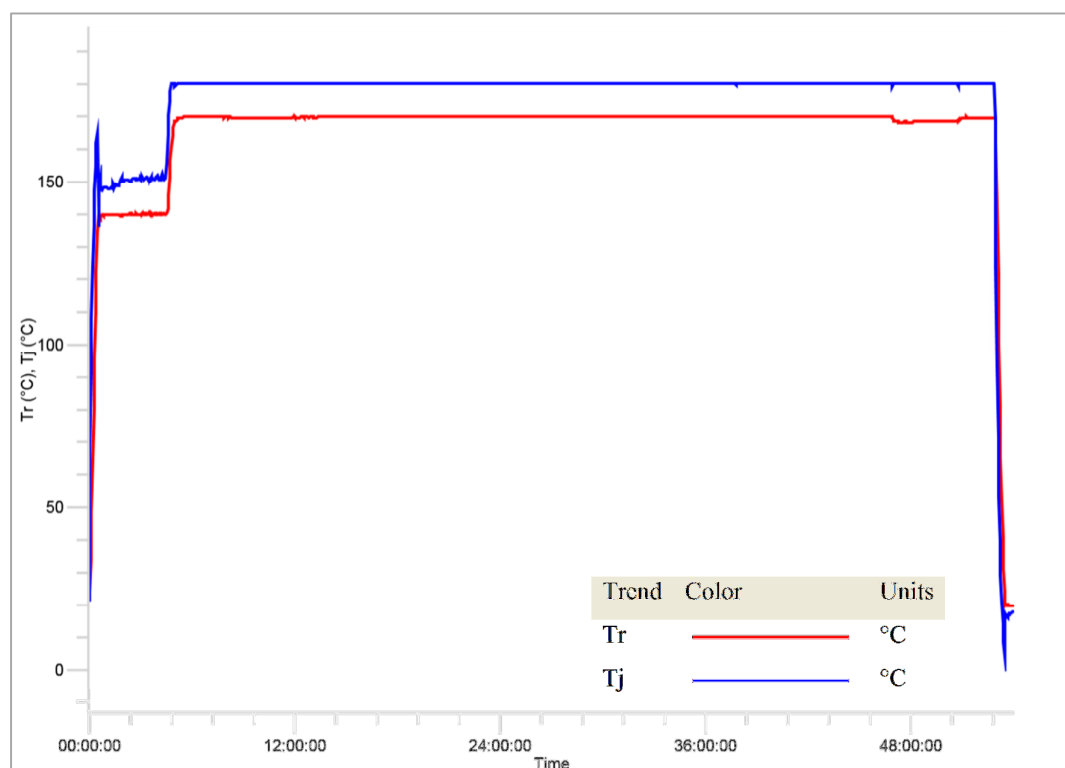


Figura Anexo A - 10: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S25.

## Síntese do polímero SPAES A25-S75

Arquivo: Experiment 2015-08-19 09-17 A25S75

Tabela Anexo A- 11: Acompanhamento da síntese do polímero A25-S75.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 19/8/2015 at 09:18:56 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Heat Tr to 25 °C over 3 sec	00:00:05	00:00:12
3	Add 6.8486 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:10	00:00:11
4	Add 3.0905 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:17	00:00:18
5	Add 2.8721 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:23	00:00:24
6	Add 14.7348 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 2 sec	00:00:29	00:00:31
7	Add 6.3578 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:00:36	00:00:38
8	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:42	00:00:56
9	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:56	00:15:58
10	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:58	00:31:16
11	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:31:16	04:41:19
12	Wait until Tr $\geq$ 165 °C	04:41:19	05:02:06
13	Cool Tr to 20 °C over 20 min	53:02:06	53:22:09
14	Wait until Tr < 30 C	53:22:09	53:34:04
15	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 10 sec	53:34:04	53:34:17
16	End of experiment on 21/8/2015 at 16:57:38	55:38:42	55:38:42

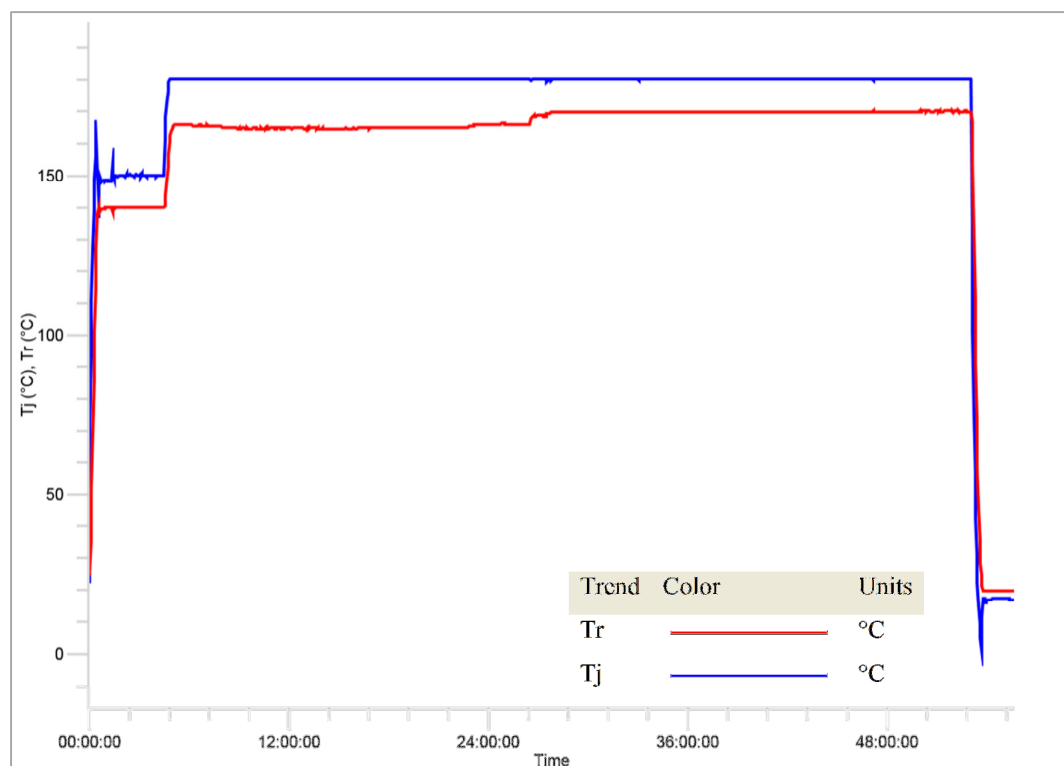


Figura Anexo A - 11: Gráfico de acompanhamento da síntese do A25-S75.

## Síntese do polímero SPAES A75-S50

Arquivo: Experiment 2015-09-30 09-02 A75S50

Tabela Anexo A- 12: Acompanhamento da síntese do polímero A75-S50.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 30/9/2015 at 09:04:15 with thermostat off and R set to 50 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Cool Tr to 25 °C over 3 sec	00:00:05	00:00:12
3	Add 2.2834 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:43	00:00:44
4	Add 9.4376 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:49	00:00:50
5	Add 5.7435 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 1 sec	00:00:58	00:00:59
6	Add 9.8232 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:01:07	00:01:08
7	Add 6.3583 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:01:15	00:01:17
8	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:01:23	00:01:35
9	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:01:35	00:16:37
10	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:16:37	01:24:02
11	Heat Tr to 170 °C over 10 min	05:24:02	05:34:04
12	Wait until Tr $\geq$ 165 °C	05:34:04	06:46:46
13	Ramp stirrer speed to 0 rpm over 6 sec	49:46:08	49:46:15
14	Cool Tr to 20 °C over 20 min	54:46:46	55:06:48
15	Ramp stirrer speed to 250 rpm over 6 sec	55:02:10	55:02:17
16	Wait until Tr < 30 C	55:06:48	55:23:02
17	End of experiment on 2/10/2015 at 16:27:48	55:23:33	55:23:33

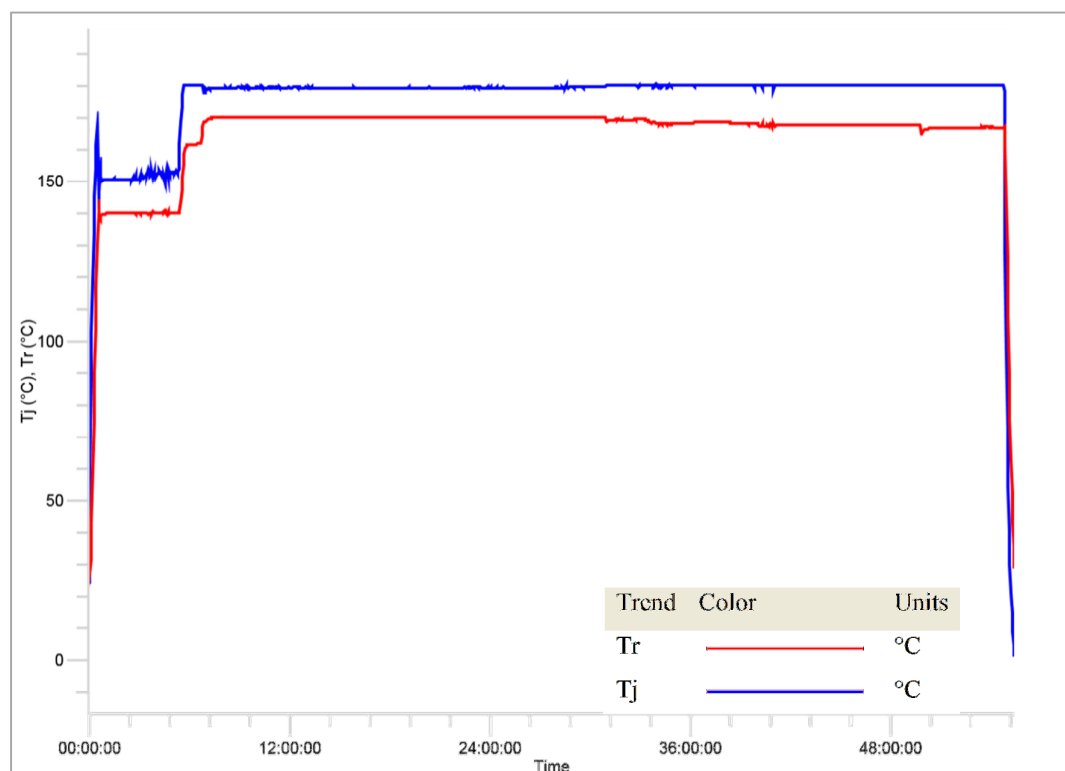


Figura Anexo A - 12: Gráfico de acompanhamento da síntese do A75-S50.

## Síntese do polímero SPAES A50-S75

Arquivo: Experiment 2015-11-04 08-57 A50S75

Tabela Anexo A- 13: Acompanhamento da síntese do polímero A50-S75.

#	Action / Annotation	Start Time	End Time
1	Start of experiment on 4/11/2015 at 09:01:06 with thermostat off and R set to 100 rpm, 1-Methyl-2-pyrrolidinone=100 mL	00:00:00	00:00:05
2	Add 4.5663 g of `Bisphenol A` over 1 sec	00:00:06	00:00:07
3	Add 6.1898 g of `2.2 Diallyl Bisphenol A` over 1 sec	00:00:13	00:00:14
4	Add 2.8752 g of `Bis(4-clorofenil)sulfona` over 2 sec	00:00:19	00:00:21
5	Add 14.7344 g of Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sodio over 1 sec	00:00:26	00:00:27
6	Add 6.3578 g of Carbonato de potassio over 2 sec	00:00:32	00:00:34
7	Ramp stirrer speed to 150 rpm over 10 sec	00:00:39	00:00:52
8	Heat Tr to 140 °C over 15 min	00:00:52	00:15:55
9	Wait until Tr $\geq$ 140 °C	00:15:55	00:29:33
10	Heat Tr to 170 °C over 10 min	04:29:33	04:39:36
11	Wait until Tr $\geq$ 165 °C Details: After 02:44:54, Operation was aborted by user.	04:39:36	07:24:30
12	End of experiment on 6/11/2015 at 15:00:22	53:59:16	53:59:16

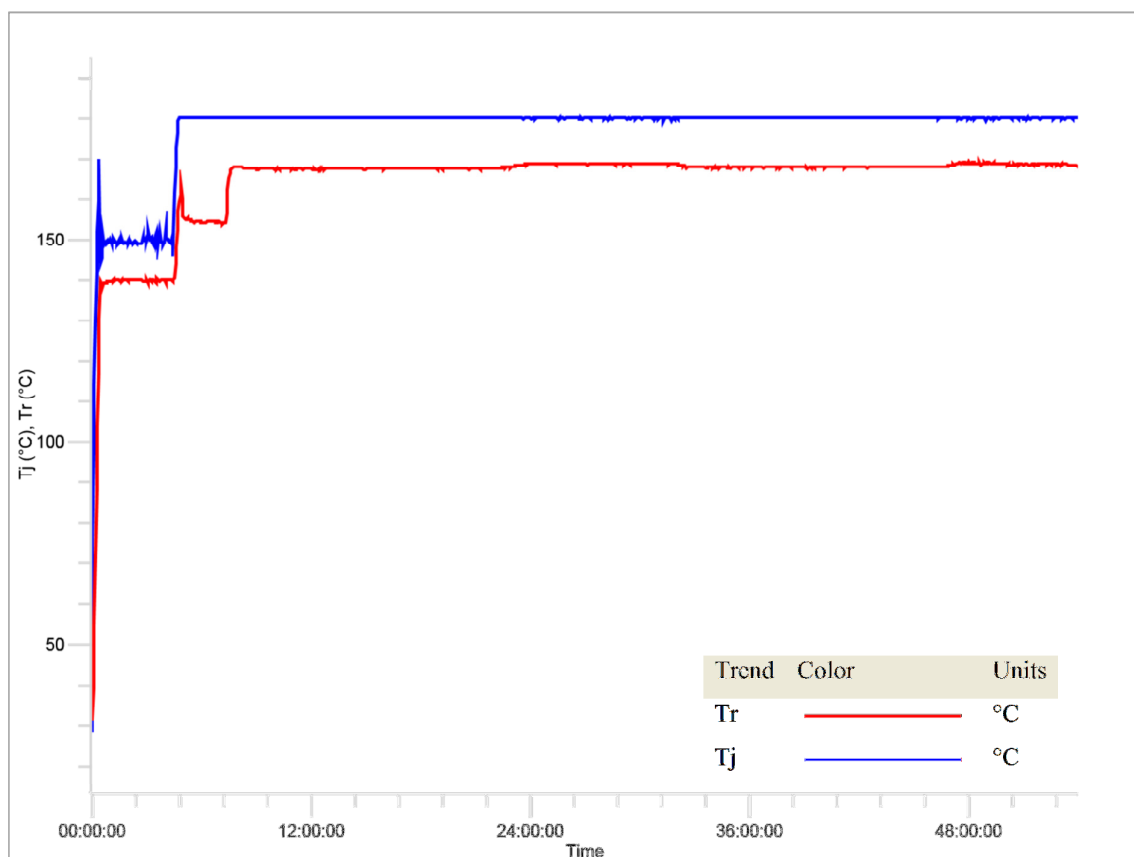


Figura Anexo A - 13: Gráfico de acompanhamento da síntese do A50-S75.

## ANEXO B. Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

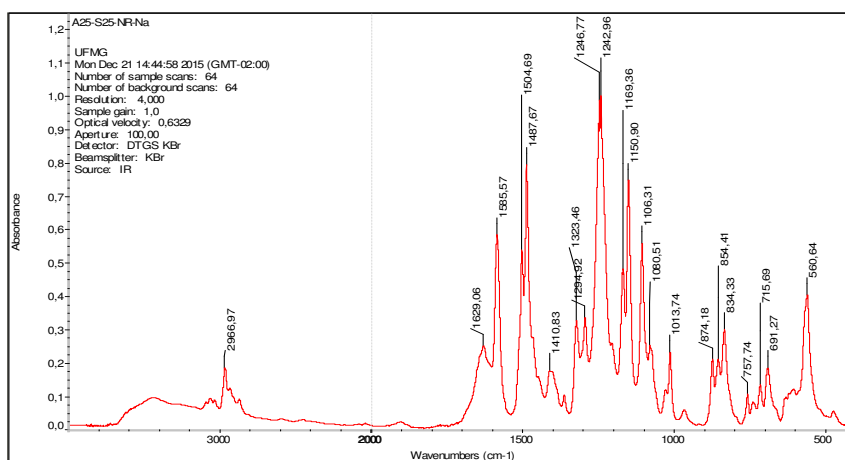


Figura Anexo B - 1: Espectro de FTIR para o A25-S25-NR-Na.

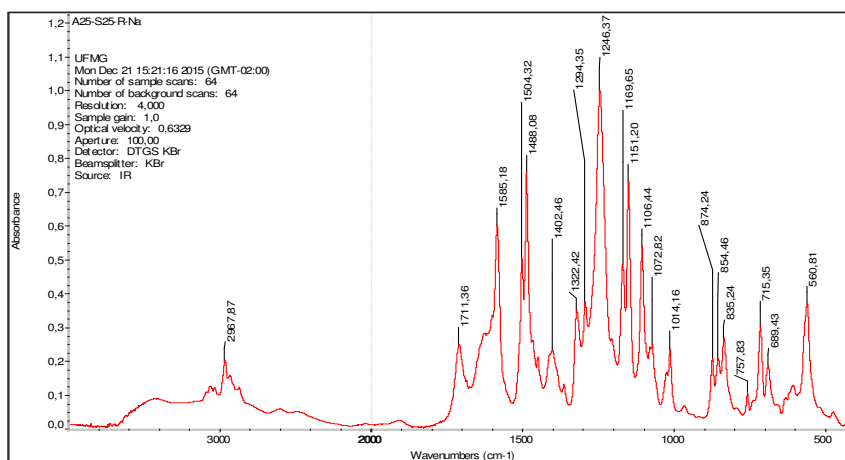


Figura Anexo B - 2: Espectro de FTIR para o A25-S25-R-Na.

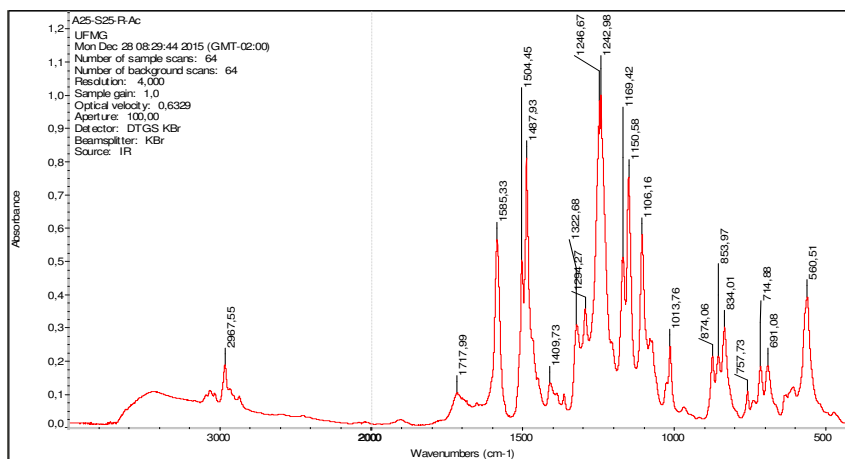


Figura Anexo B - 3: Espectro de FTIR para o A25-S25-R-Ac.

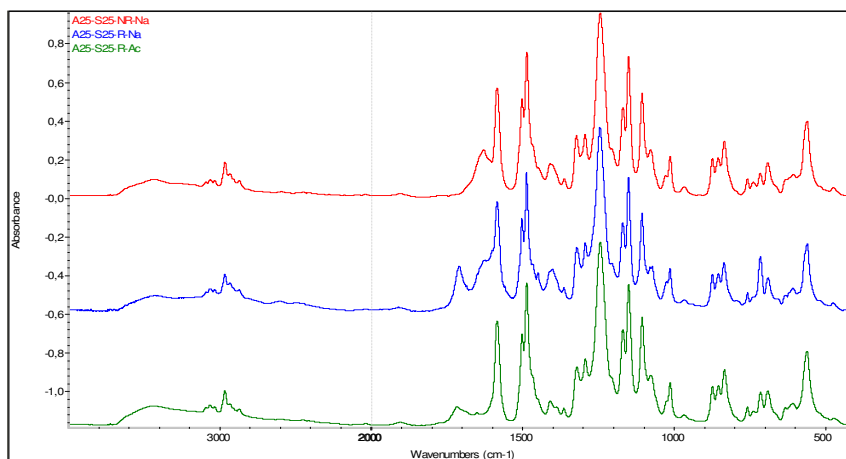


Figura Anexo B - 4: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S25-X.

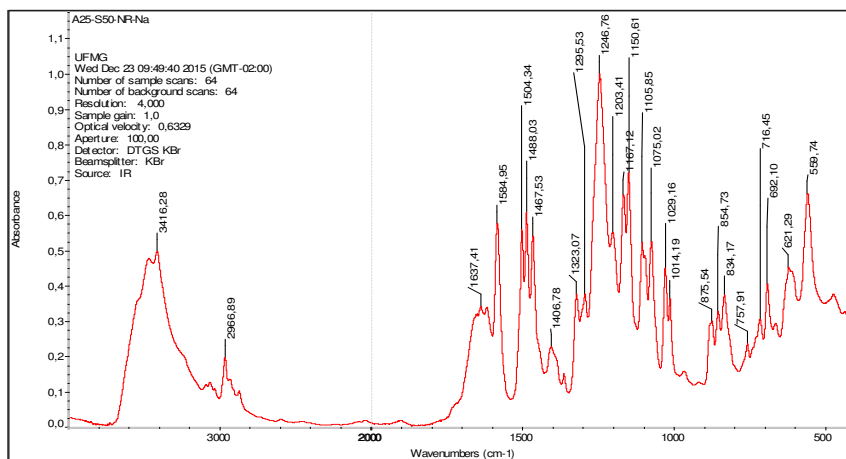


Figura Anexo B - 5: Espectro de FTIR para o A25-S50-NR-Na.

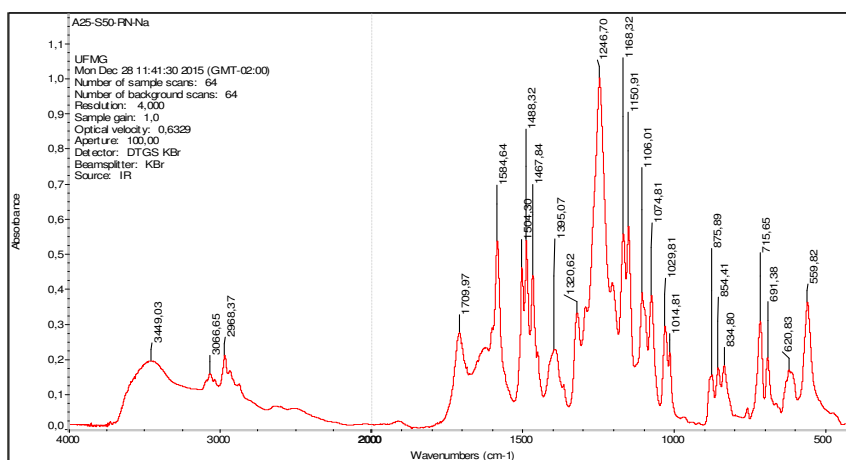


Figura Anexo B - 6: Espectro de FTIR para o A25-S50-RN-Na.

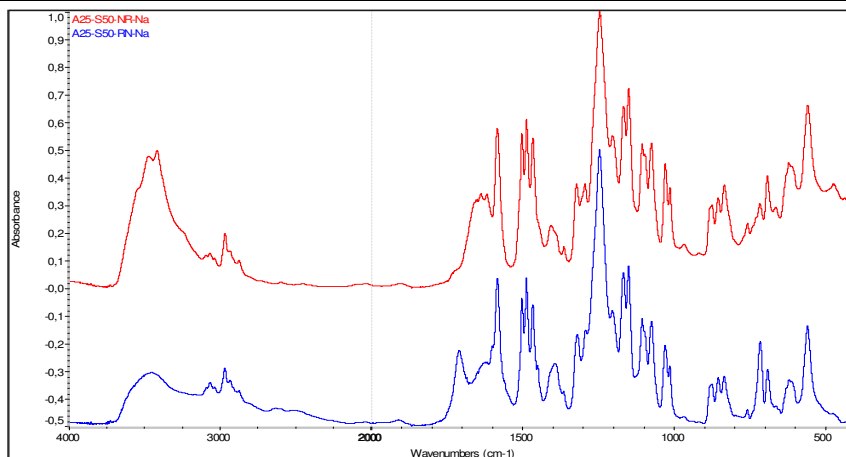


Figura Anexo B - 7: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S50-X-Na.

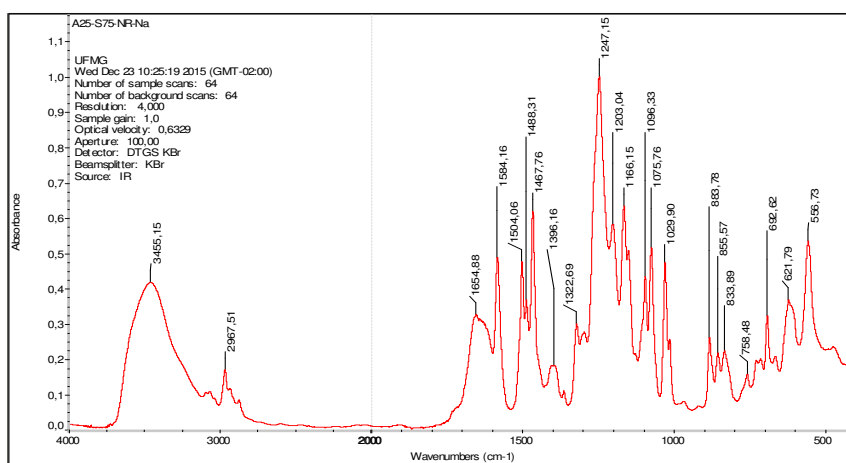


Figura Anexo B - 8: Espectro de FTIR para o A25-S75-NR-Na.

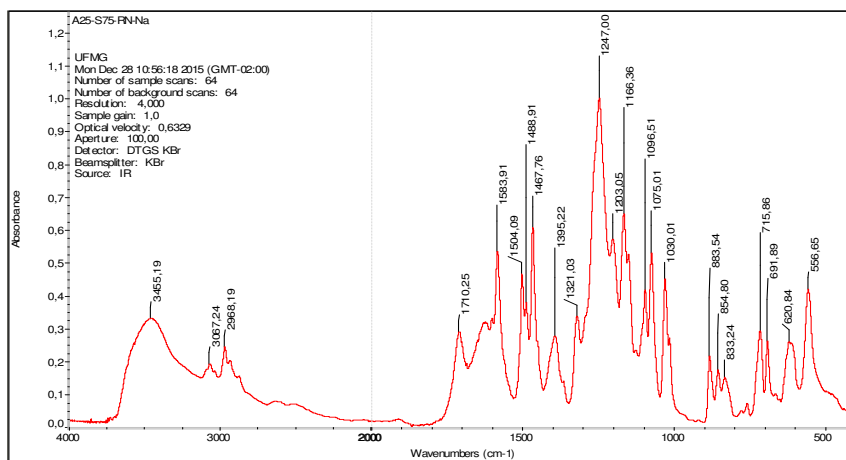


Figura Anexo B - 9: Espectro de FTIR para o A25-S75-RN-Na.

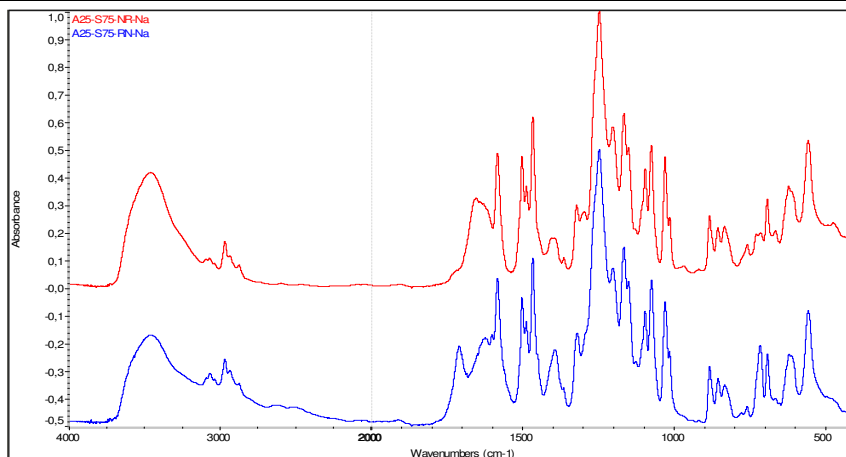


Figura Anexo B - 10: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-S75-X-Na.

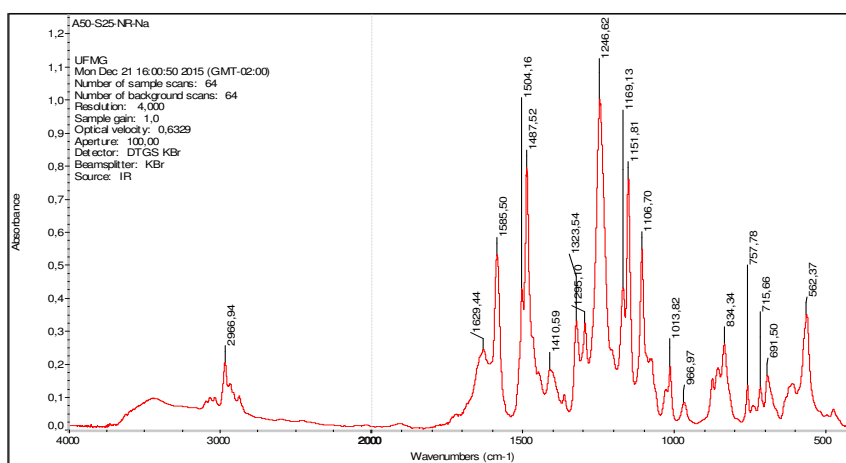


Figura Anexo B - 11: Espectro de FTIR para o A50-S25-RN-Na.

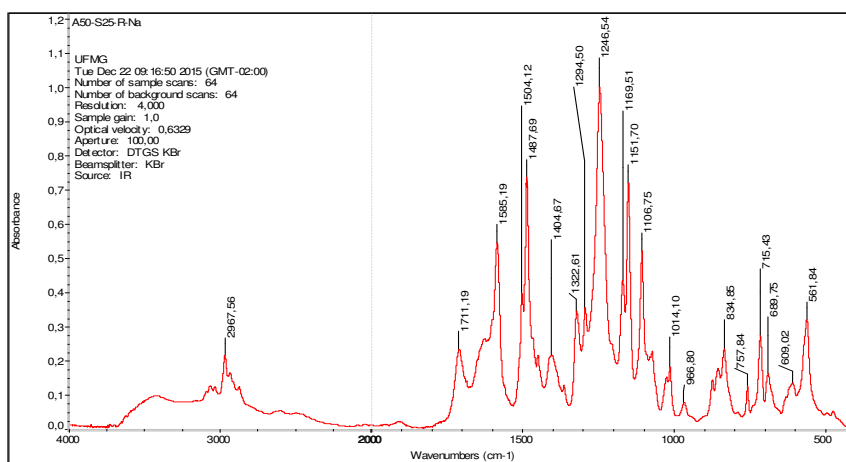


Figura Anexo B - 12: Espectro de FTIR para o A50-S25-R-Na.

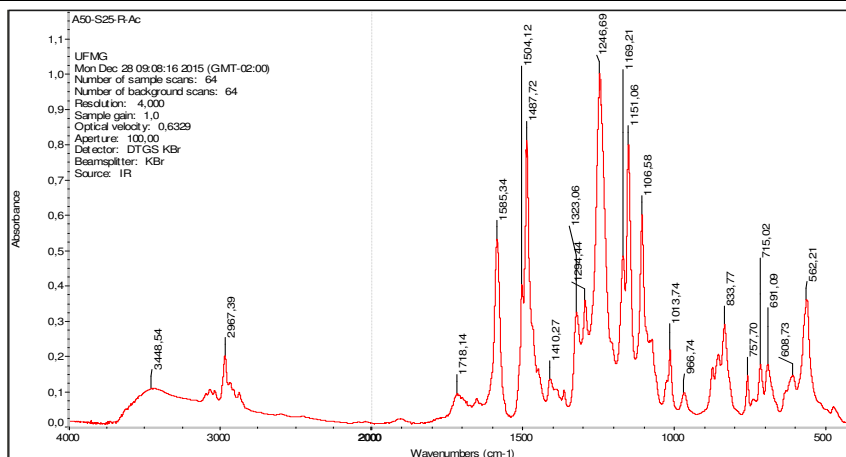


Figura Anexo B - 13: Espectro de FTIR para o A50-S25-R-Ac.

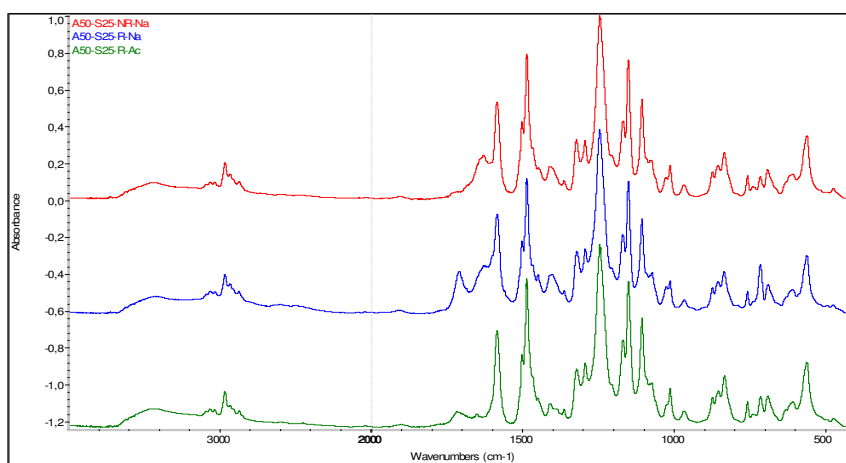


Figura Anexo B - 14: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S25-X-Na.

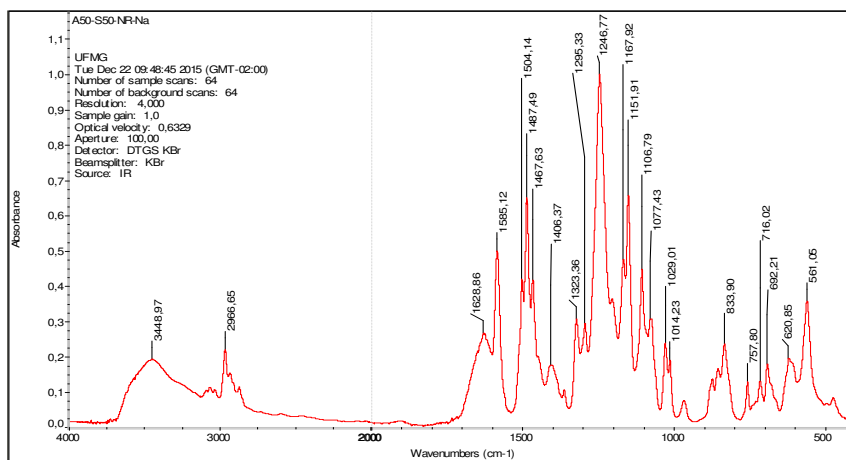


Figura Anexo B - 15: Espectro de FTIR para o A50-S50-NR-Na.

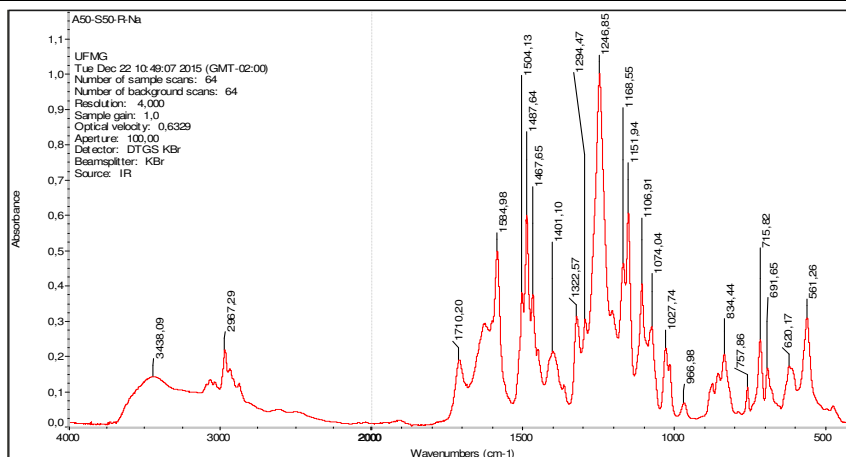


Figura Anexo B - 16: Espectro de FTIR para o A50-S50-R-Na.

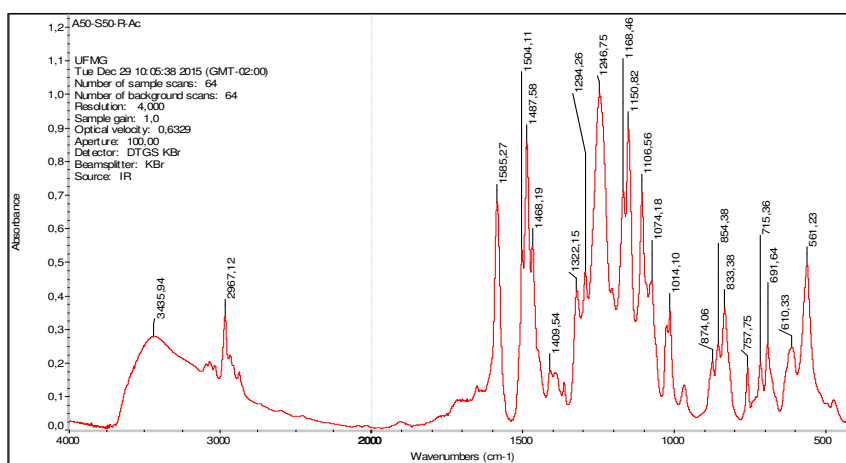


Figura Anexo B - 17: Espectro de FTIR para o A50-S50-R-Ac.

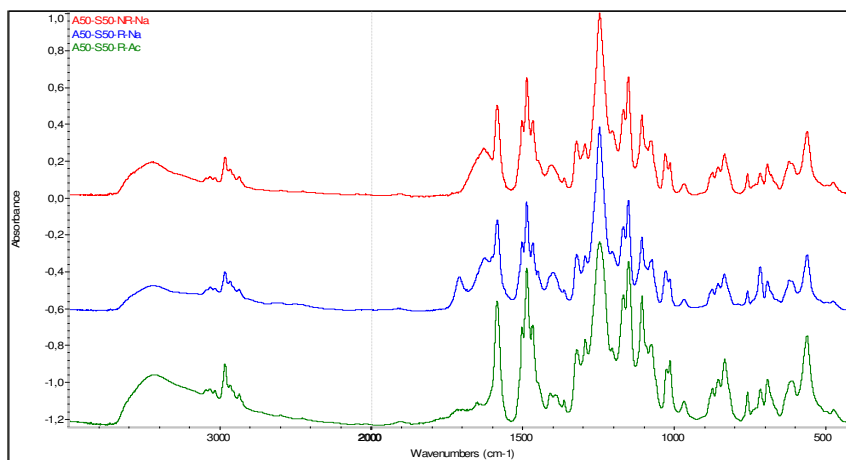


Figura Anexo B - 18: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S50-X-Na.

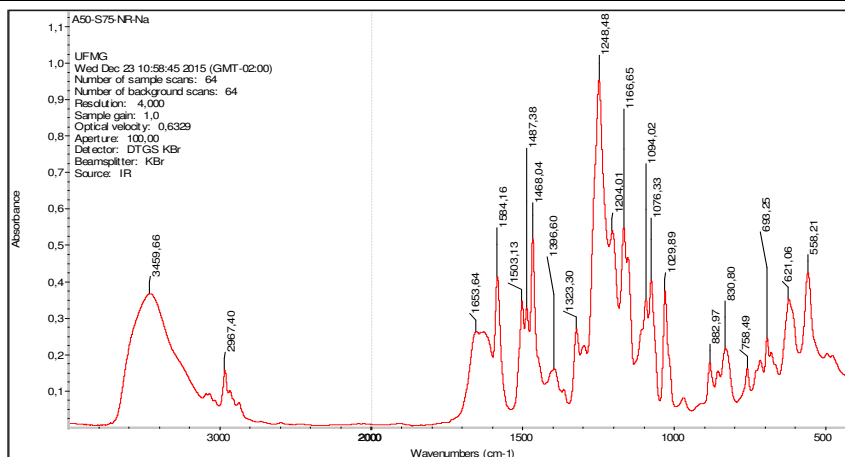


Figura Anexo B - 19: Espectro de FTIR para o A50-S75-NR-Na.

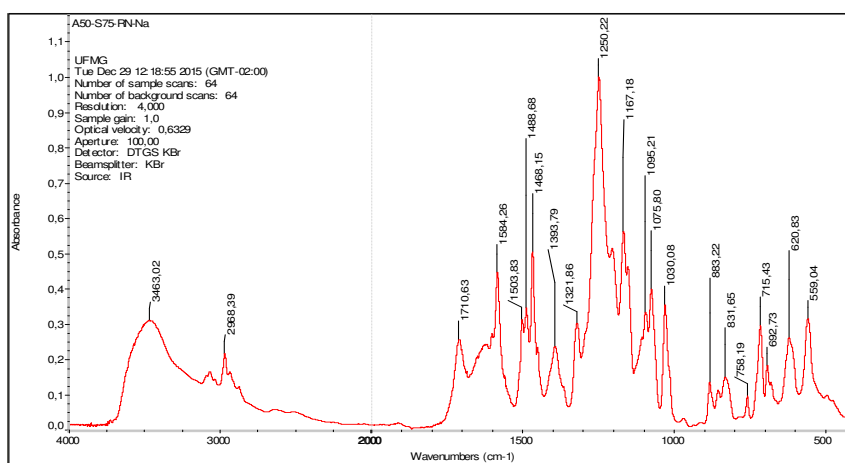


Figura Anexo B - 20: Espectro de FTIR para o A50-S75-RN-Na.

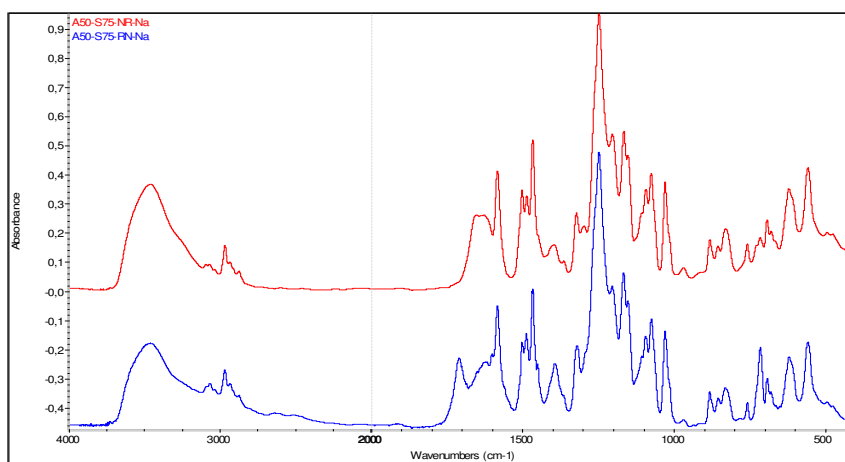


Figura Anexo B - 21: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-S75-X-Na.

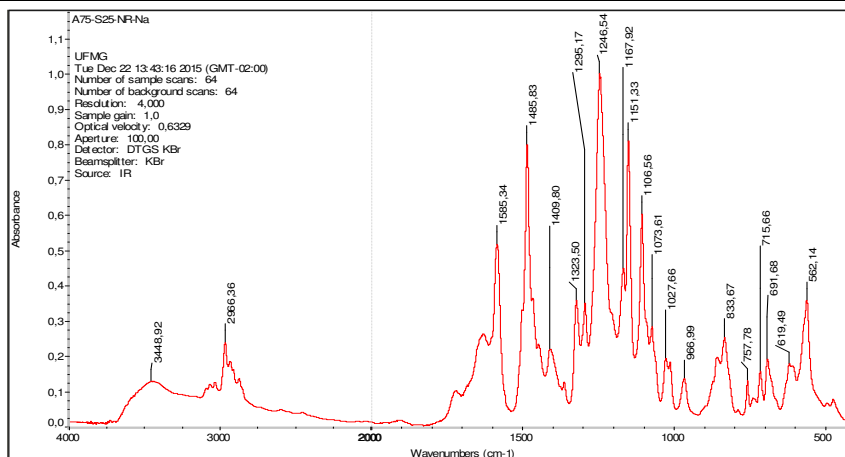


Figura Anexo B - 22: Espectro de FTIR para o A75-S25-NR-Na.

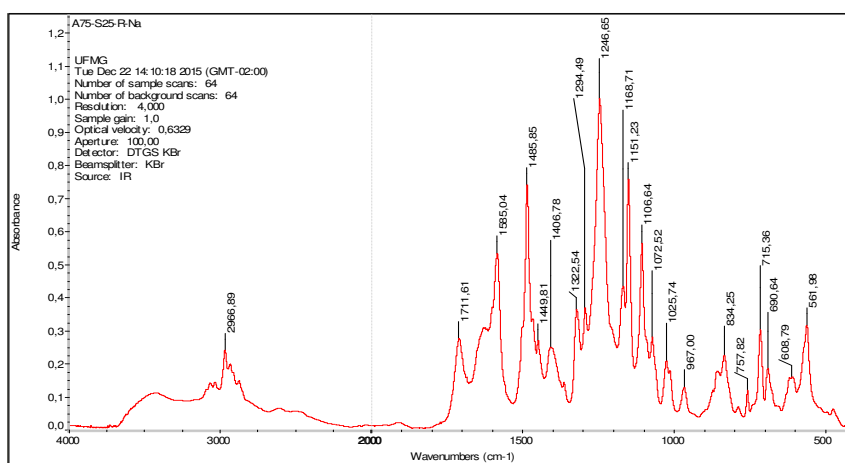


Figura Anexo B - 23: Espectro de FTIR para o A75-S25-R-Na.

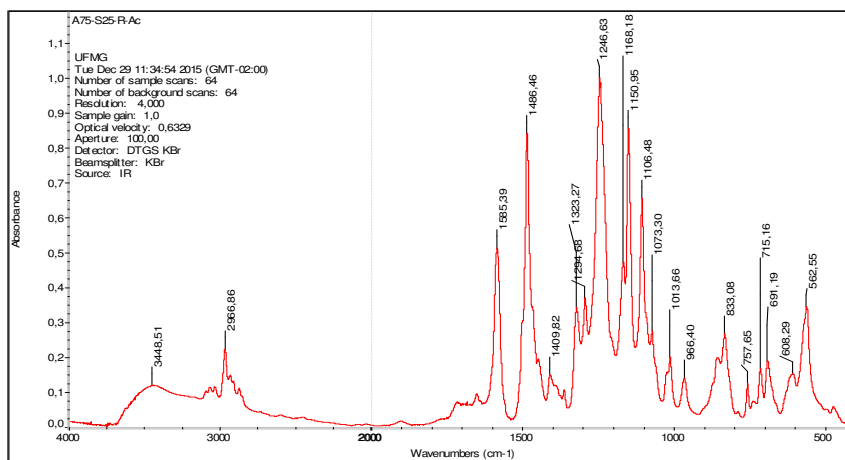


Figura Anexo B - 24: Espectro de FTIR para o A75-S25-R-Ac.

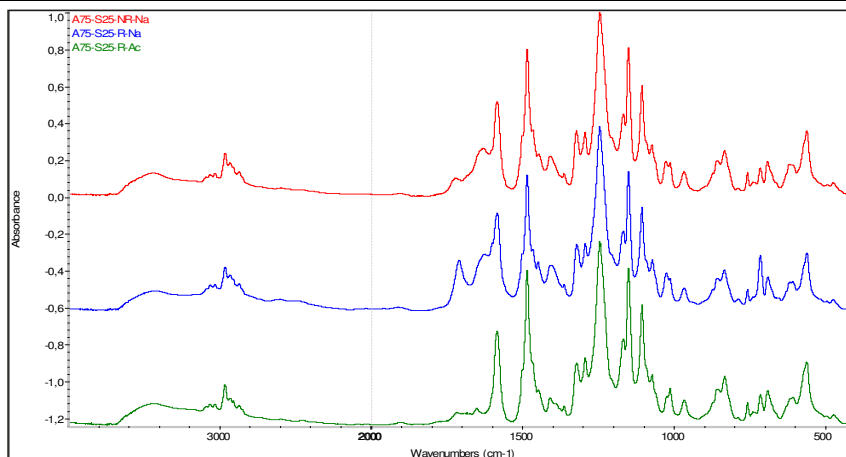


Figura Anexo B - 25: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S25-X-Na.

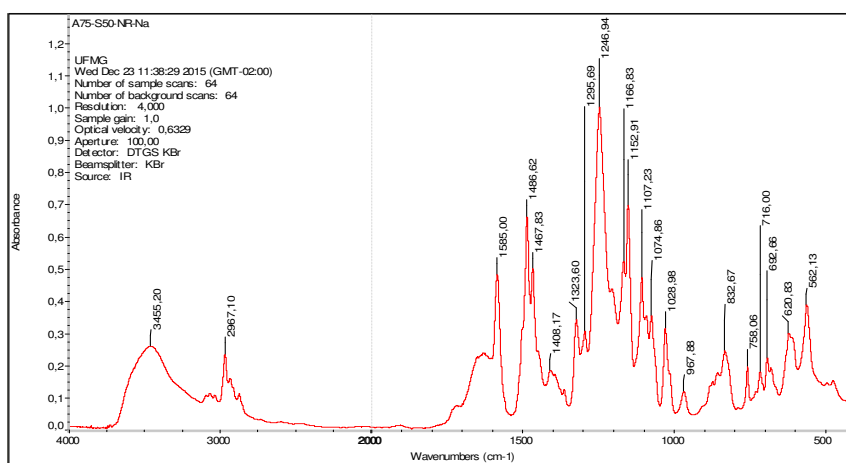


Figura Anexo B - 26: Espectro de FTIR para o A75-S50-NR-Na.

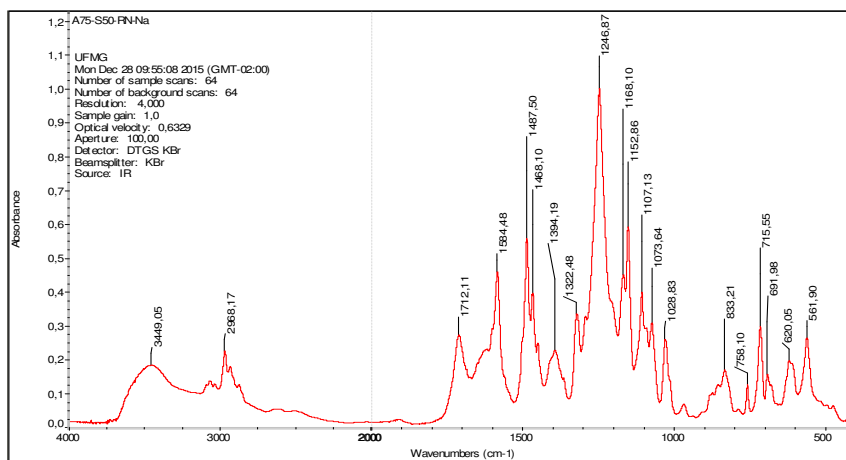


Figura Anexo B - 27: Espectro de FTIR para o A75-S50-RN-Na.

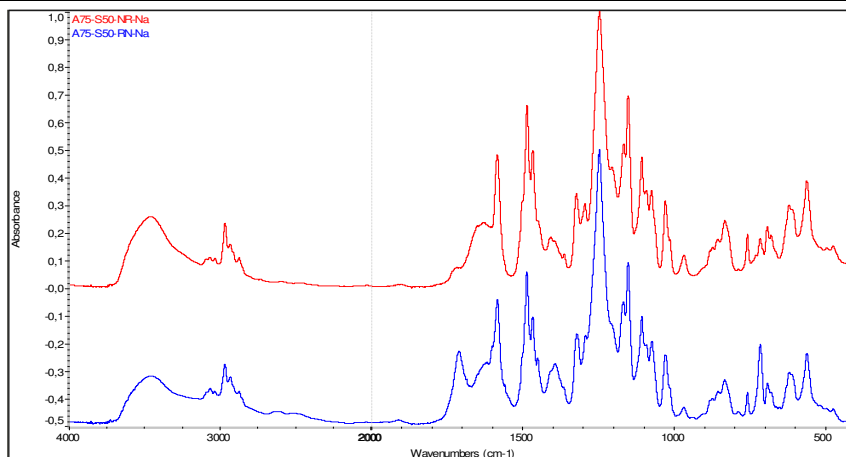


Figura Anexo B - 28: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S50-X-Na.

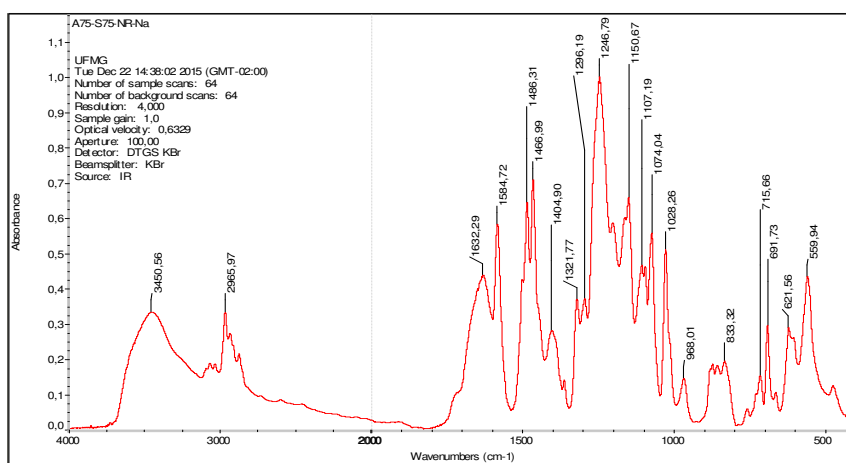


Figura Anexo B - 29: Espectro de FTIR para o A75-S75-NR-Na.

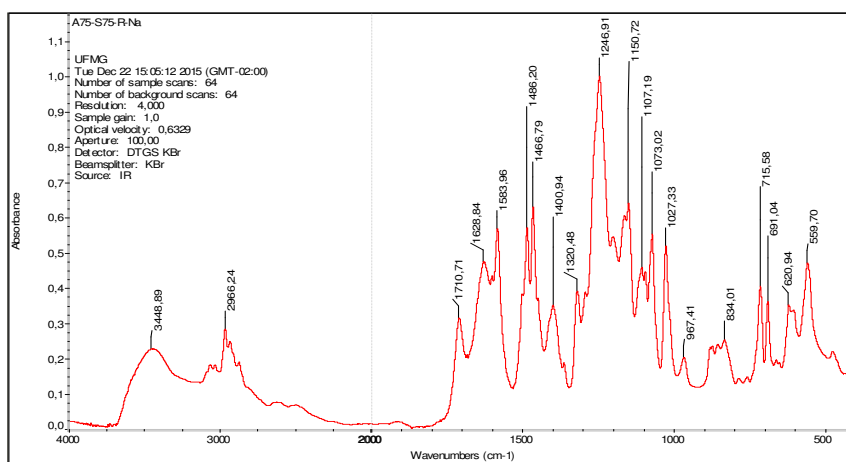


Figura Anexo B - 30: Espectro de FTIR para o A75-S75-R-Na.

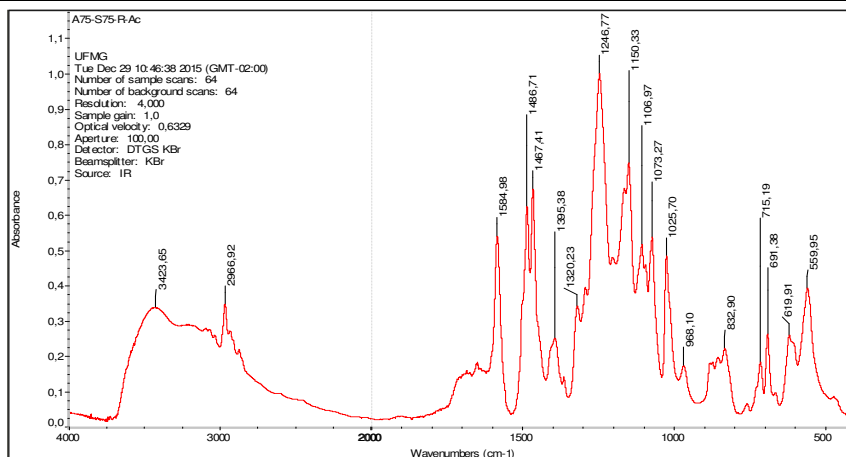


Figura Anexo B - 31: Espectro de FTIR para o A75-S75-R-Ac.

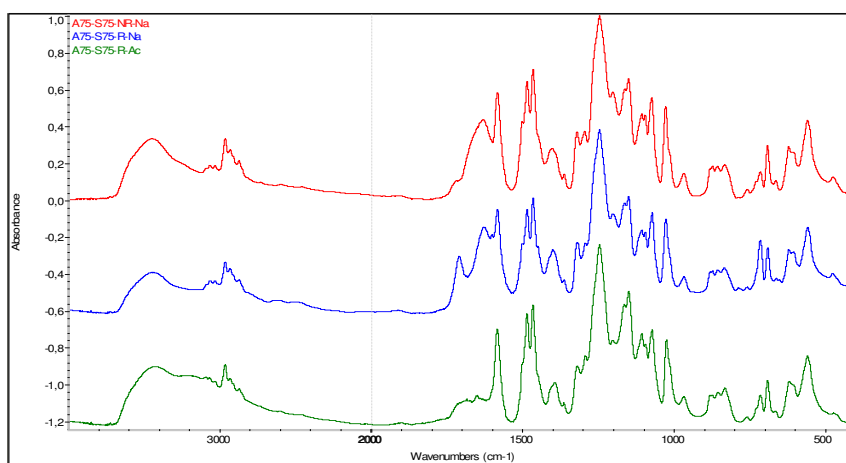


Figura Anexo B - 32: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-S75-X-Na.

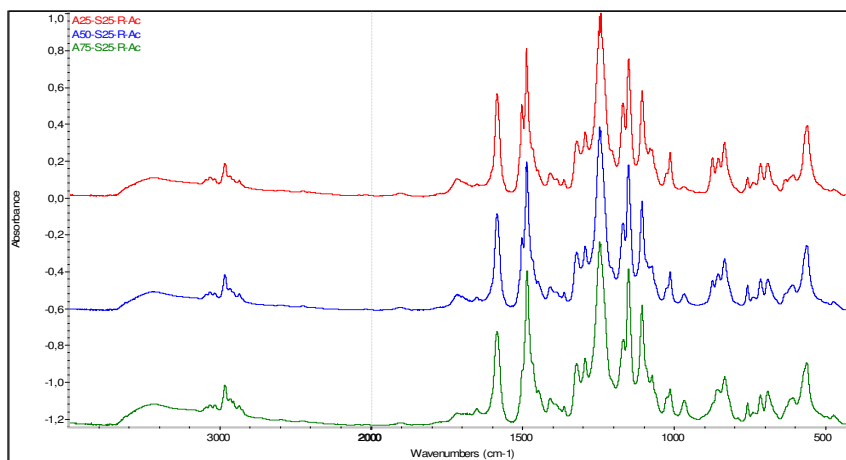


Figura Anexo B - 33: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S25-X-Ac.

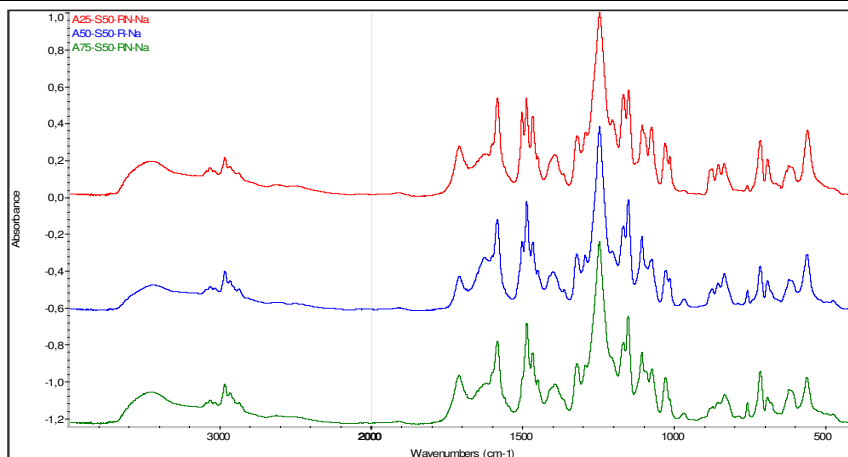


Figura Anexo B - 34: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S50-X-Na.

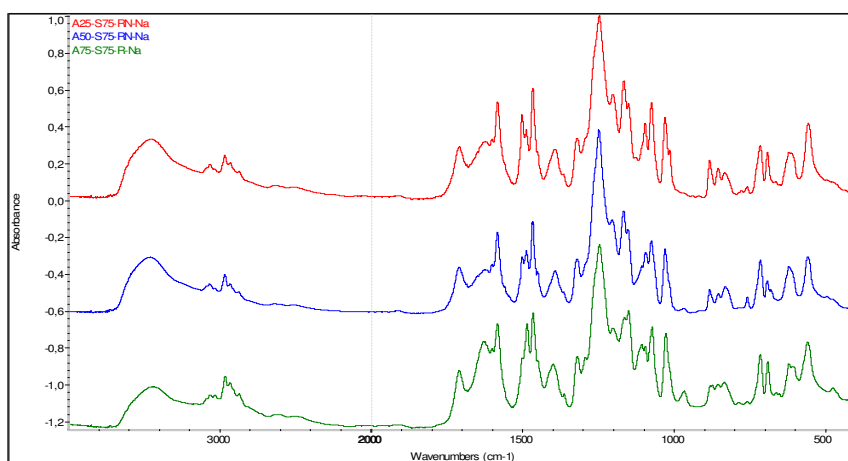


Figura Anexo B - 35: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série AX-S75-X-Na.

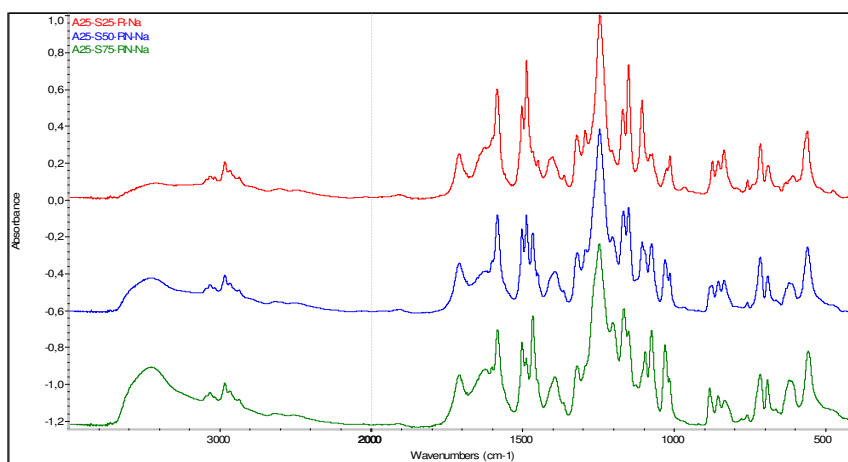


Figura Anexo B - 36: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25-SX-X-Na.

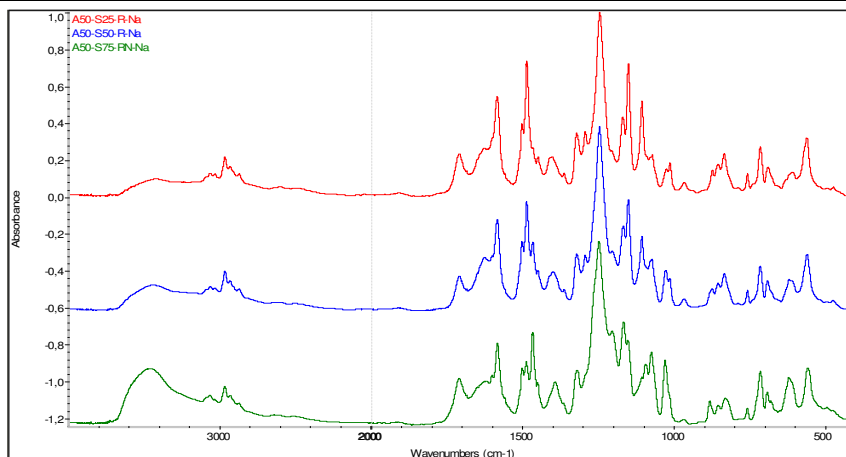


Figura Anexo B - 37: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A50-SX-X-Na.

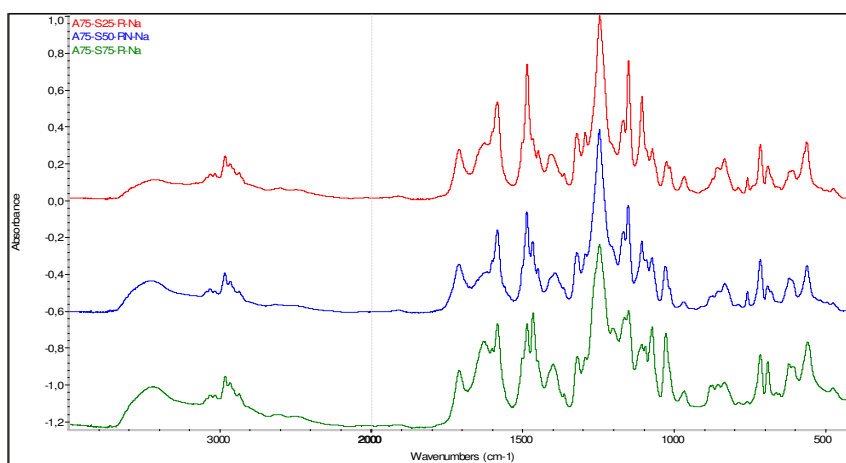


Figura Anexo B - 38: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A75-SX-X-Na.

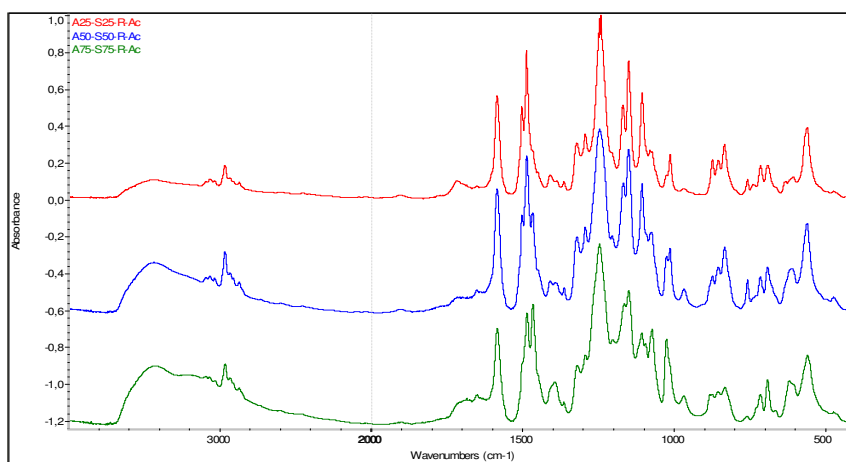


Figura Anexo B - 39: Sobreposição dos espectros de FTIR para as amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac.

## ANEXO C. Curvas TG e DTG

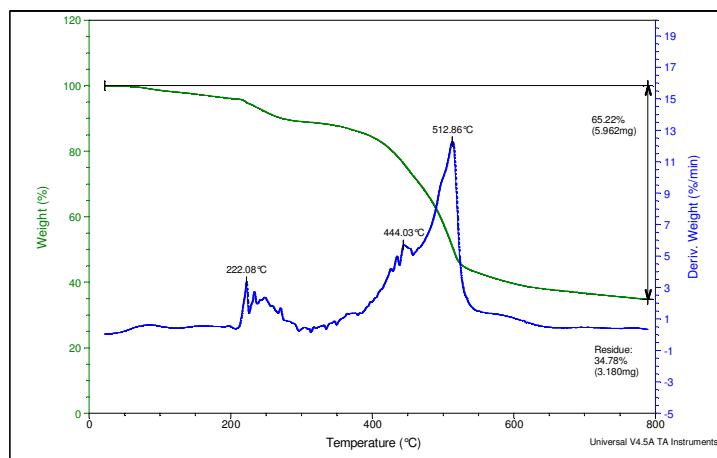


Figura Anexo C - 1: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-NR-Na.

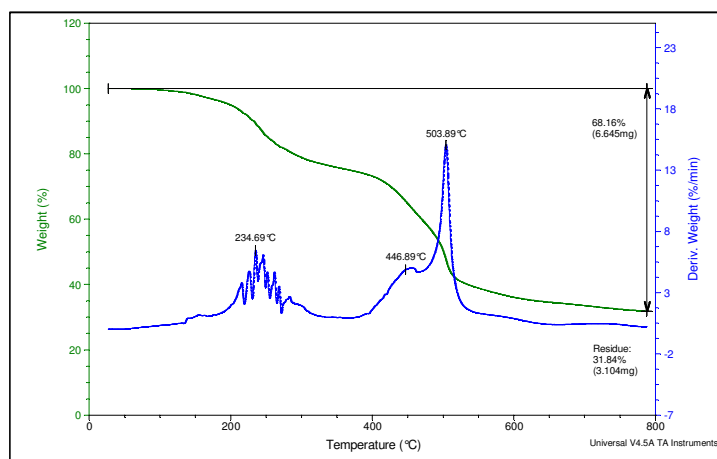


Figura Anexo C - 2: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-R-Na.

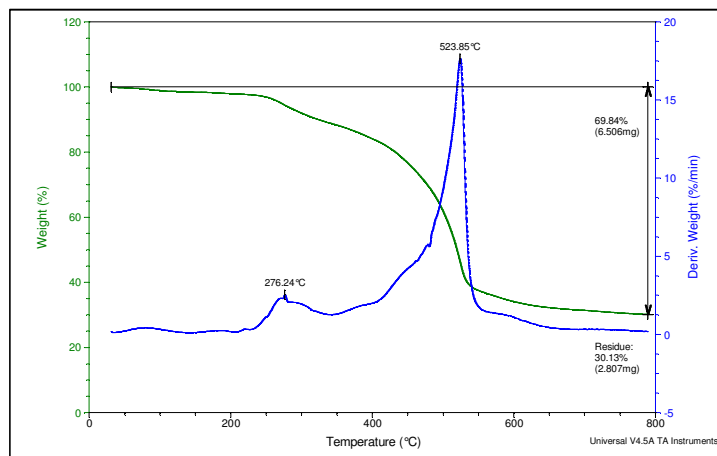


Figura Anexo C - 3: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S25-R-Ac.

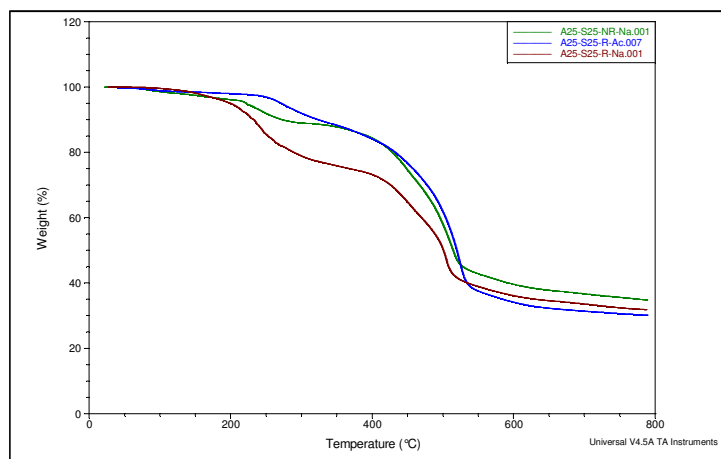


Figura Anexo C - 4: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-S25.

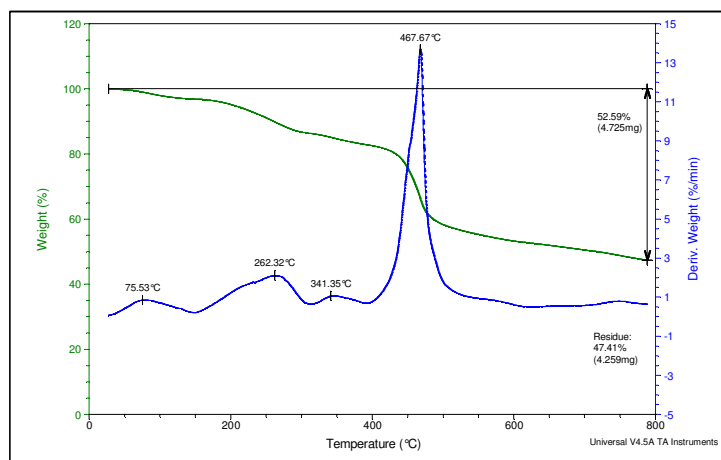


Figura Anexo C - 5: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S50-NR-Na.

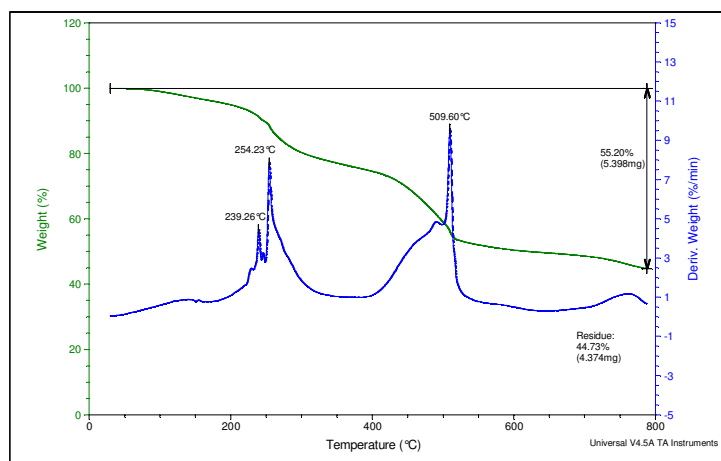


Figura Anexo C - 6: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S50-RN-Na.

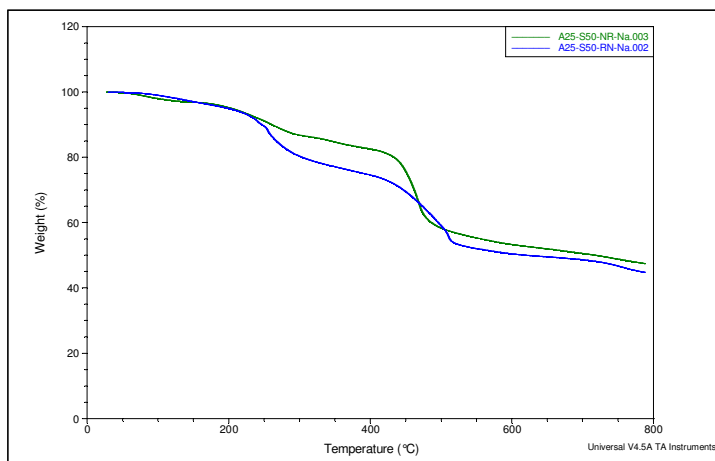


Figura Anexo C - 7: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-50.

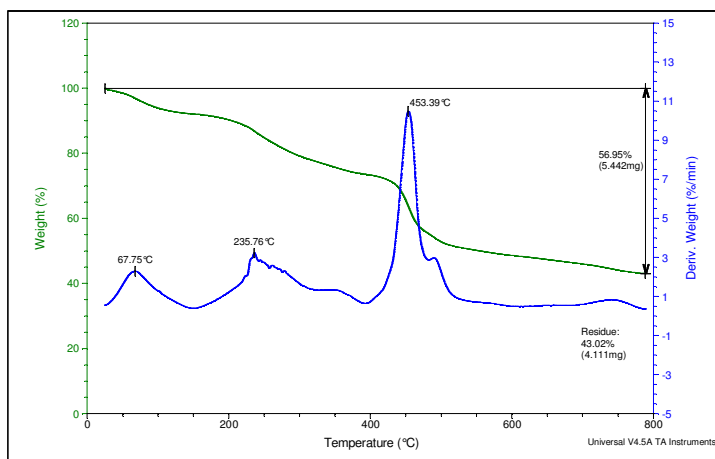


Figura Anexo C - 8: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S75-NR-Na.

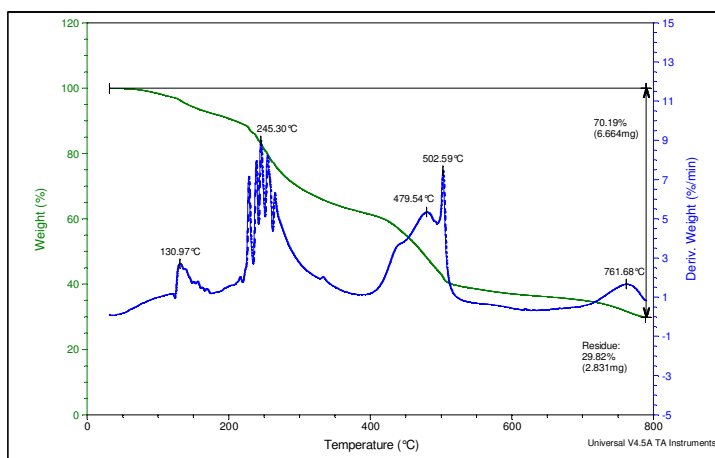


Figura Anexo C - 9: Curvas TG e DTG para a amostra A25-S75-RN-Na.

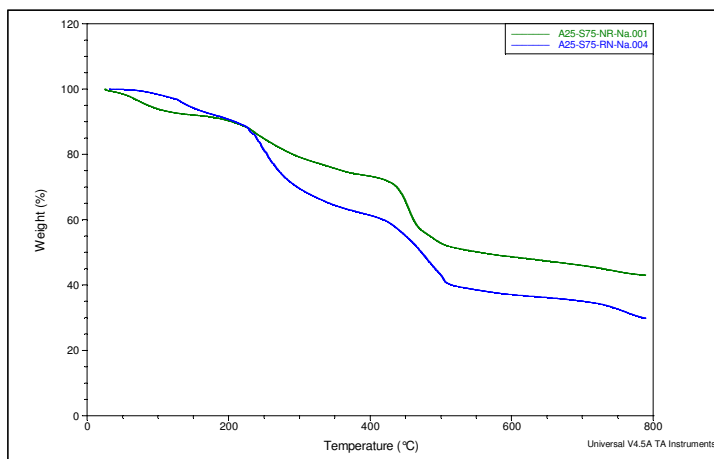


Figura Anexo C - 10: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-S75.

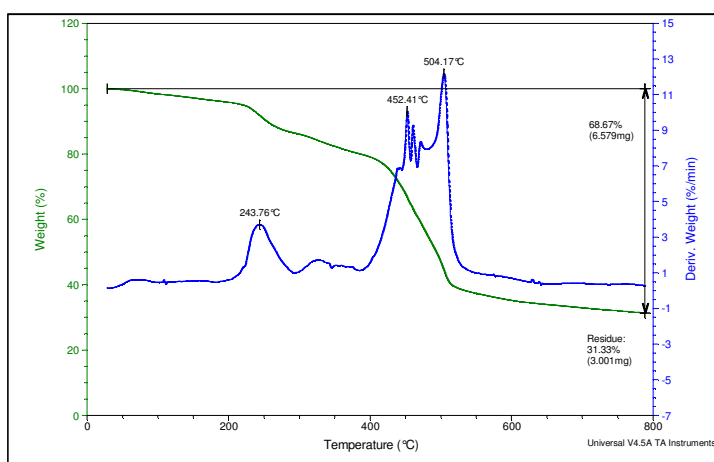


Figura Anexo C - 11: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-NR-Na.

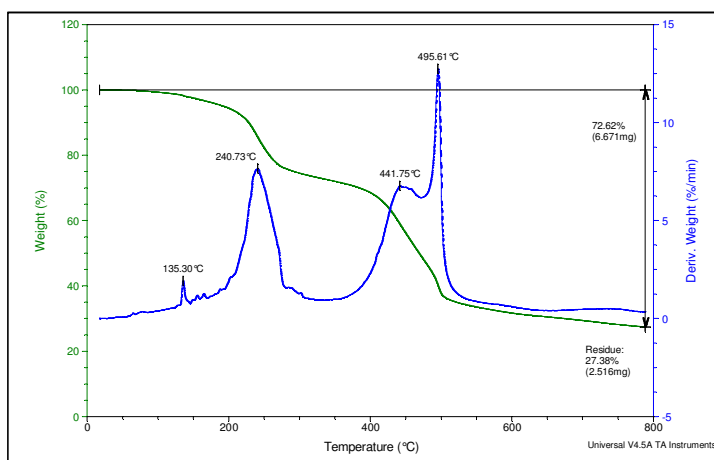


Figura Anexo C - 12: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-R-Na.

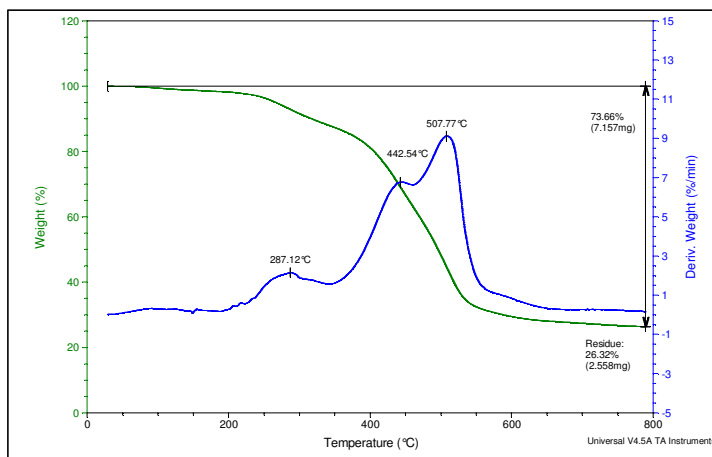


Figura Anexo C - 13: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S25-R-Ac.

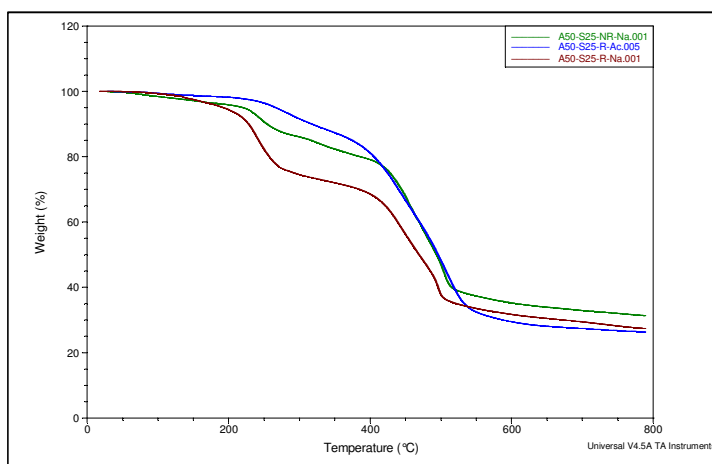


Figura Anexo C - 14: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S25.

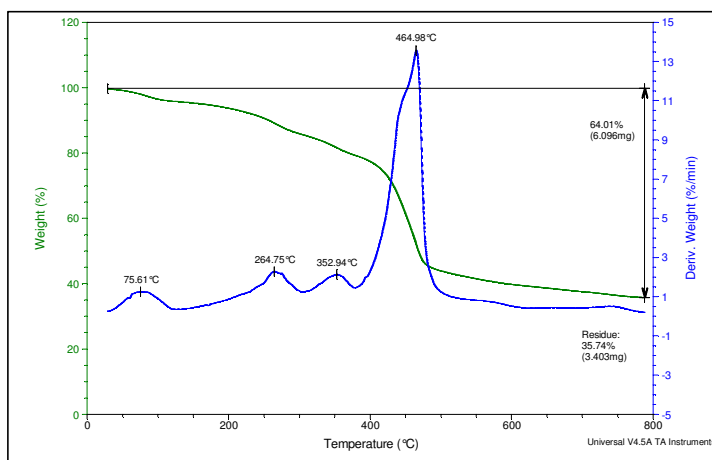


Figura Anexo C - 15: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-NR-Na.

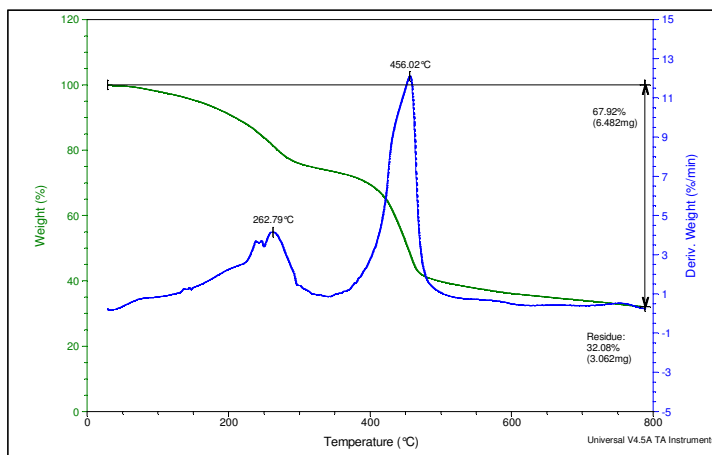


Figura Anexo C - 16: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-R-Na.

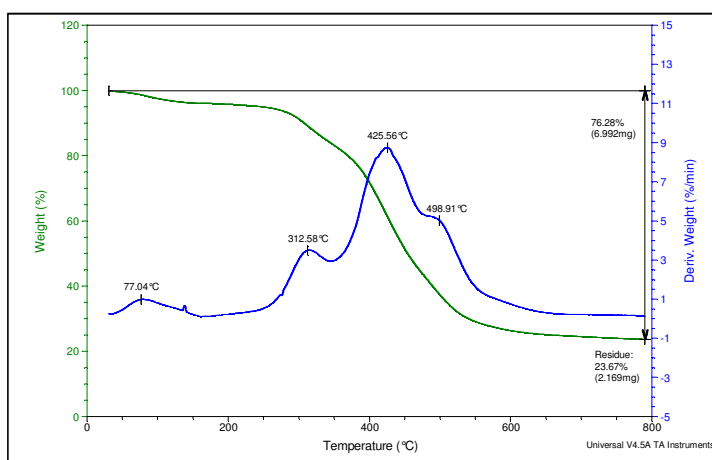


Figura Anexo C - 17: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S50-R-Ac.

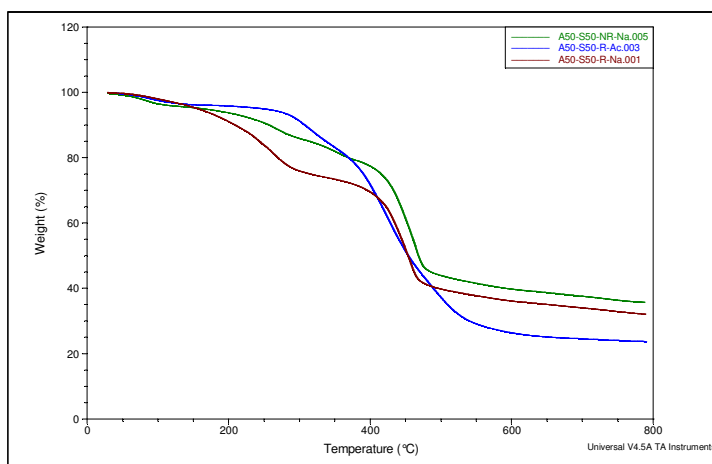


Figura Anexo C - 18: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S50.

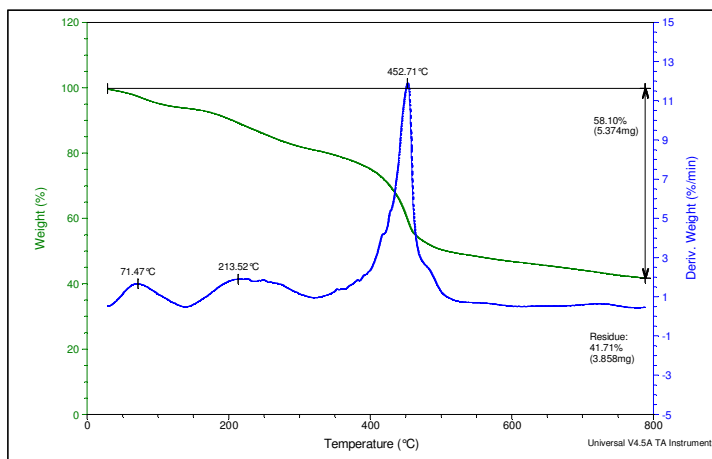


Figura Anexo C - 19: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S75-NR-Na.

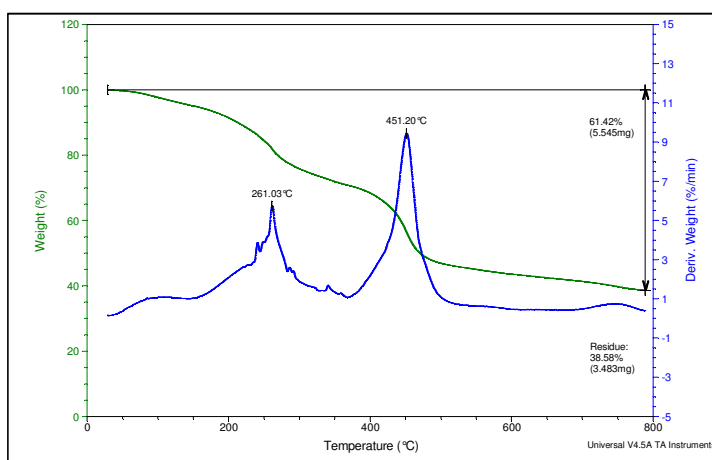


Figura Anexo C - 20: Curvas TG e DTG para a amostra A50-S75-RN-Na.

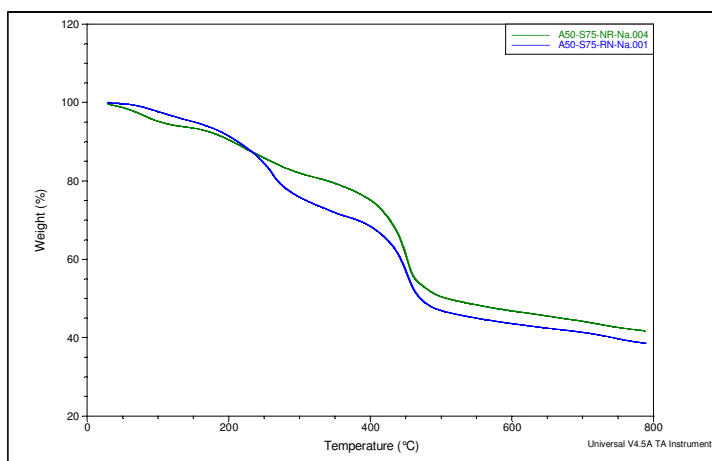


Figura Anexo C - 21: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-S75.

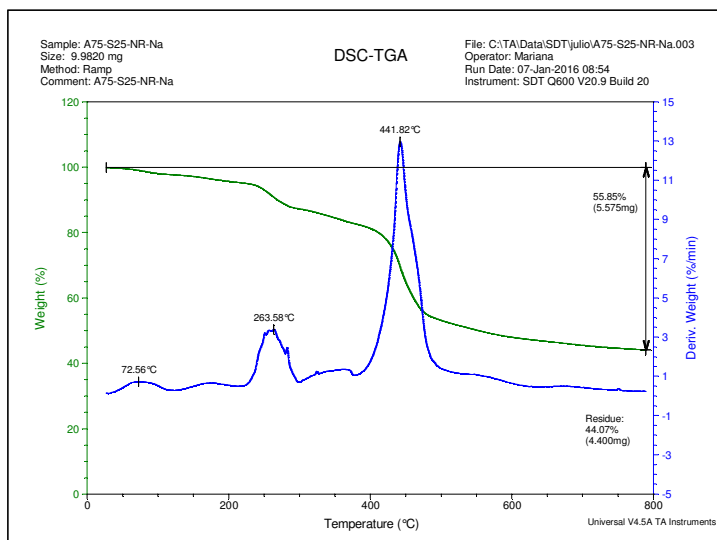


Figura Anexo C - 22: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-NR-Na.

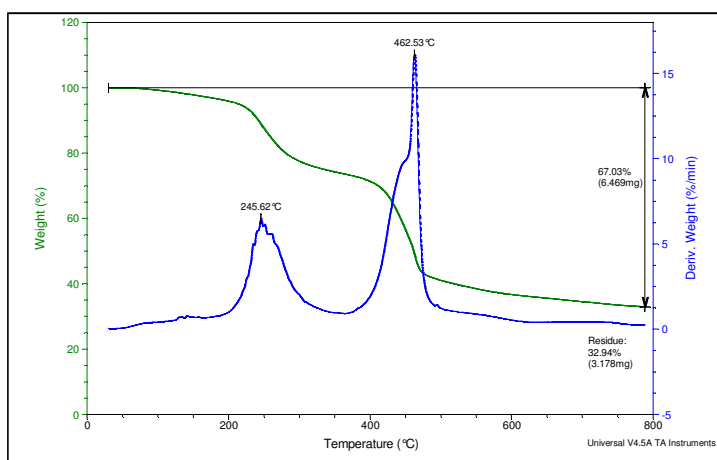


Figura Anexo C - 23: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-R-Na.

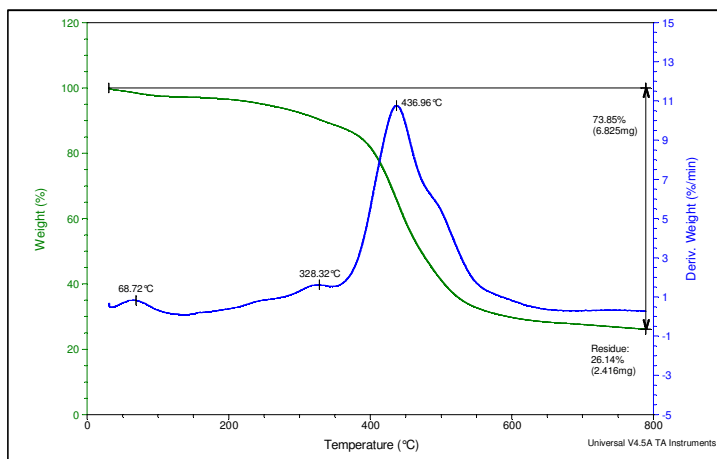


Figura Anexo C - 24: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S25-R-Ac.

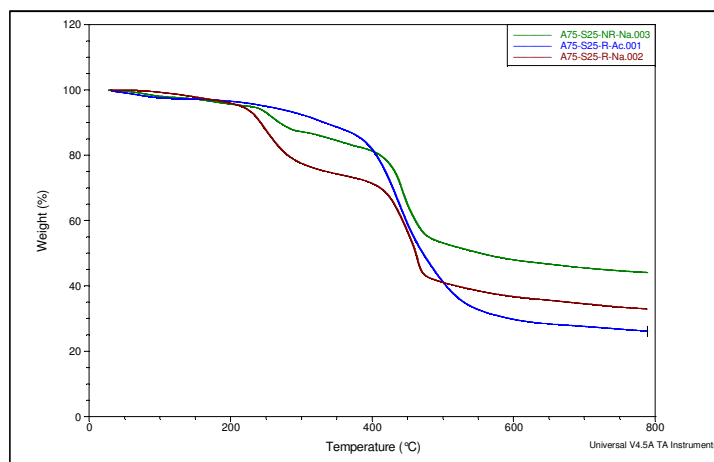


Figura Anexo C - 25: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S25.

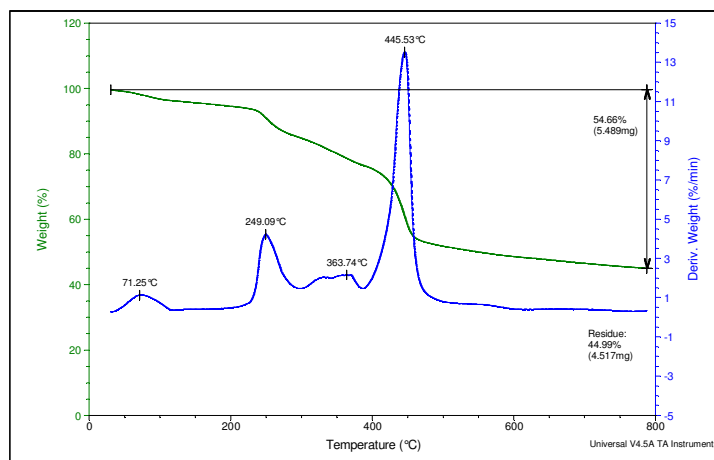


Figura Anexo C - 26: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S50-NR-Na.

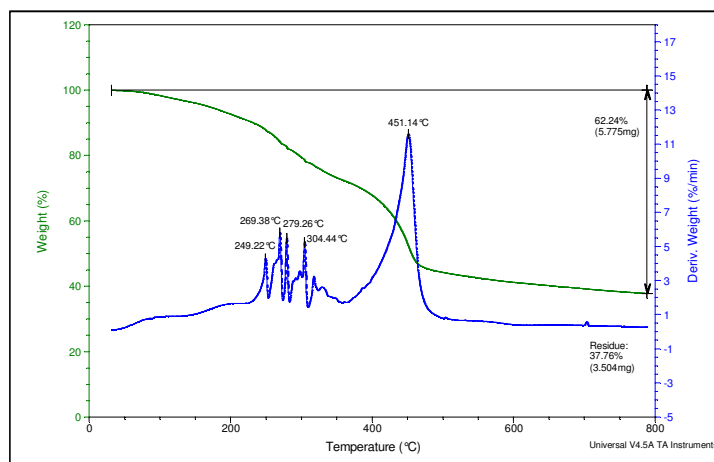


Figura Anexo C - 27: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S50-RN-Na.

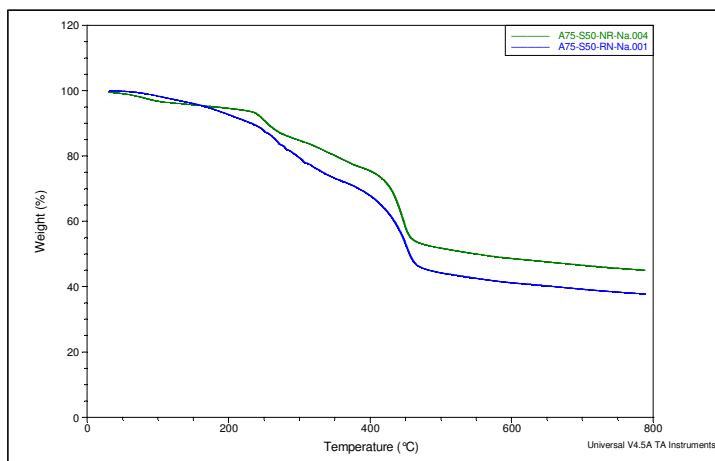


Figura Anexo C - 28: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S50.

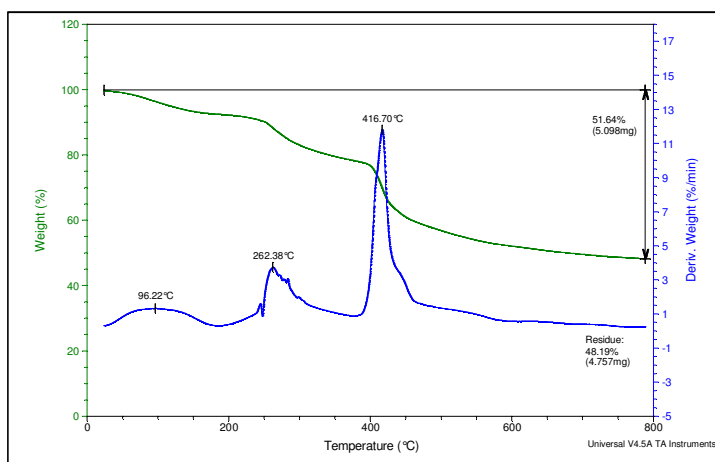


Figura Anexo C - 29: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-NR-Na.

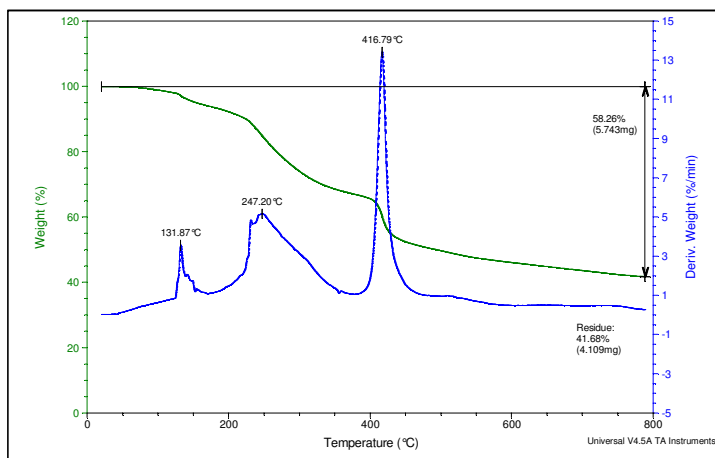


Figura Anexo C - 30: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-R-Na.

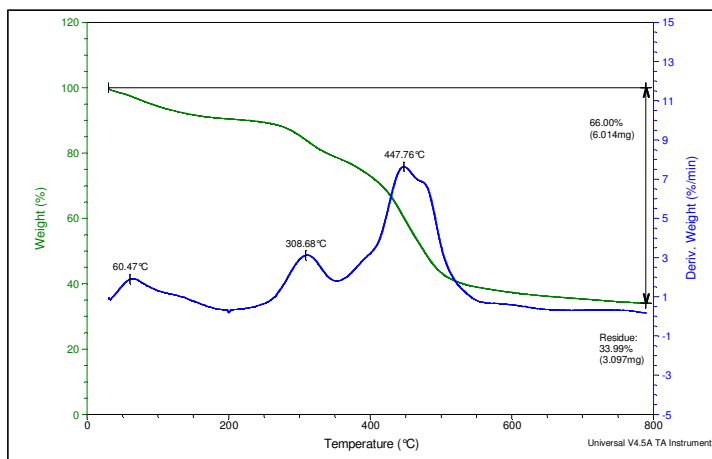


Figura Anexo C - 31: Curvas TG e DTG para a amostra A75-S75-R-Ac.

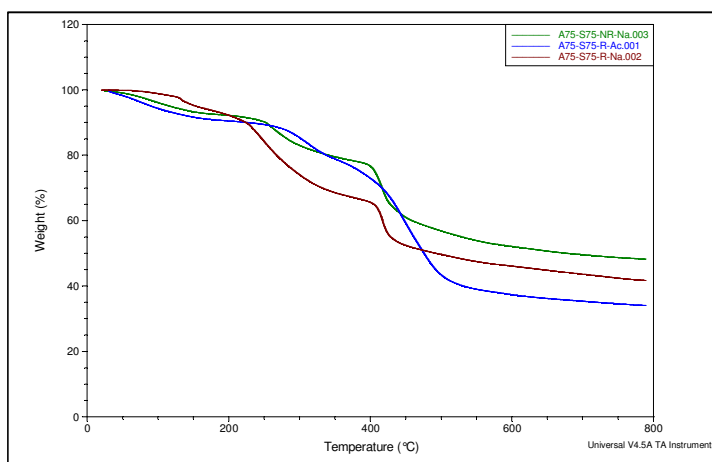


Figura Anexo C - 32: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-S75.

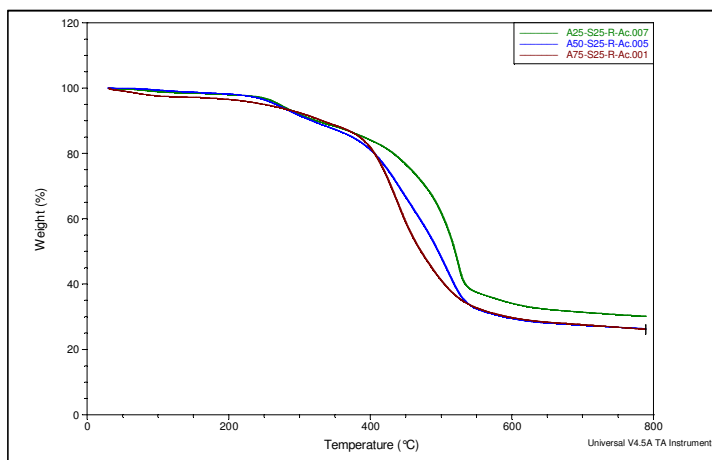


Figura Anexo C - 33: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S25-R-Ac.

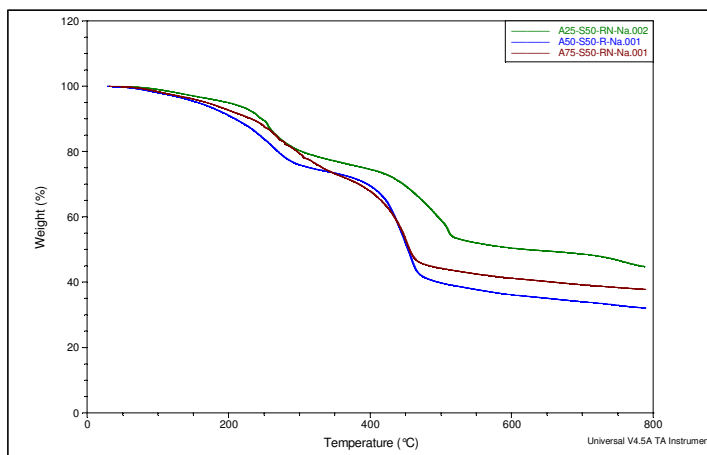


Figura Anexo C - 34: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S50-X-Na.

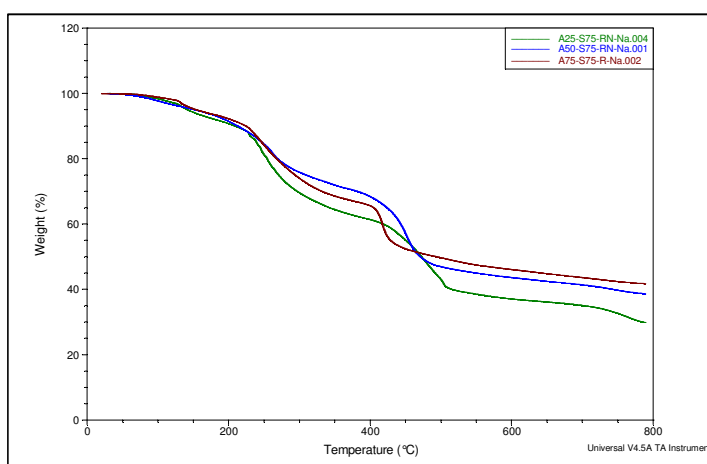


Figura Anexo C - 35: Sobreposição das curvas TG das amostras da série AX-S75-X-Na.

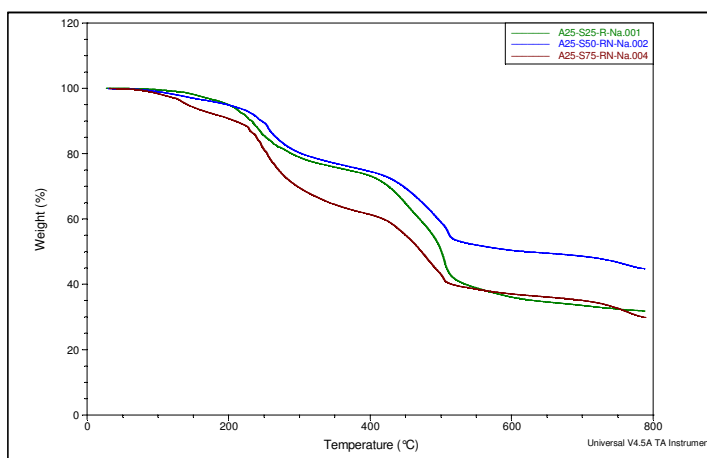


Figura Anexo C - 36: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25-SX-X-Na.

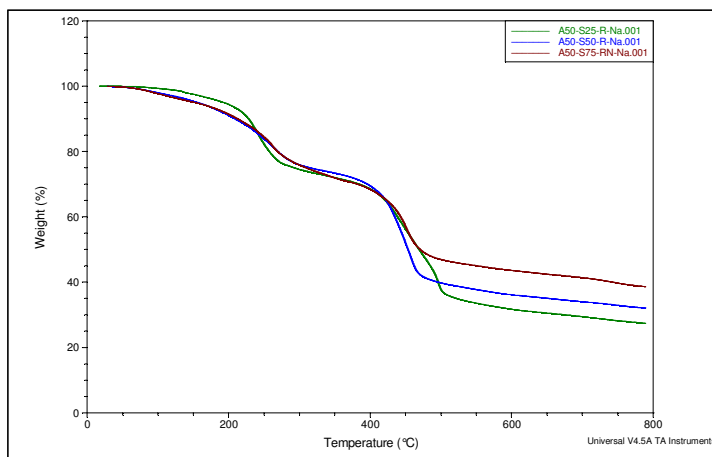


Figura Anexo C - 37: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A50-SX-X-Na.

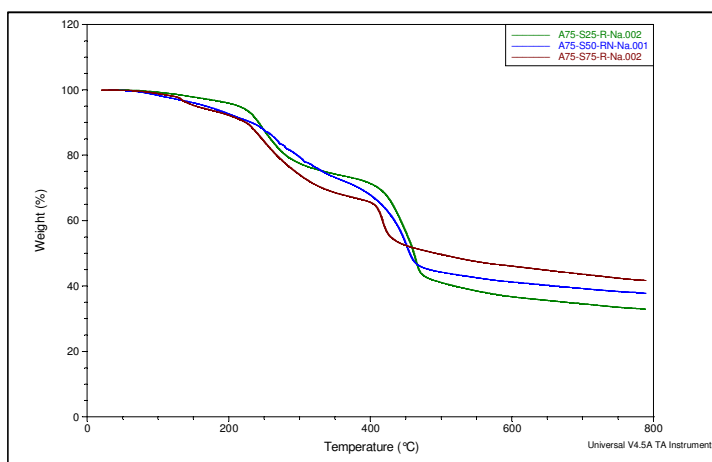


Figura Anexo C - 38: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A75-SX-X-Na.

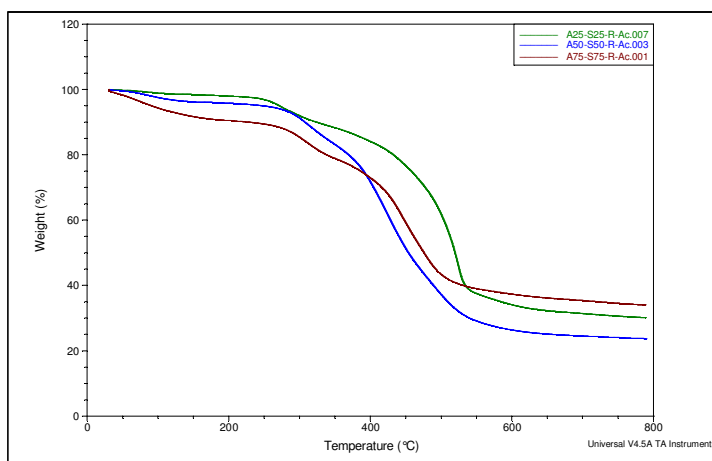


Figura Anexo C - 39: Sobreposição das curvas TG das amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac.

## ANEXO D. Curvas DSC

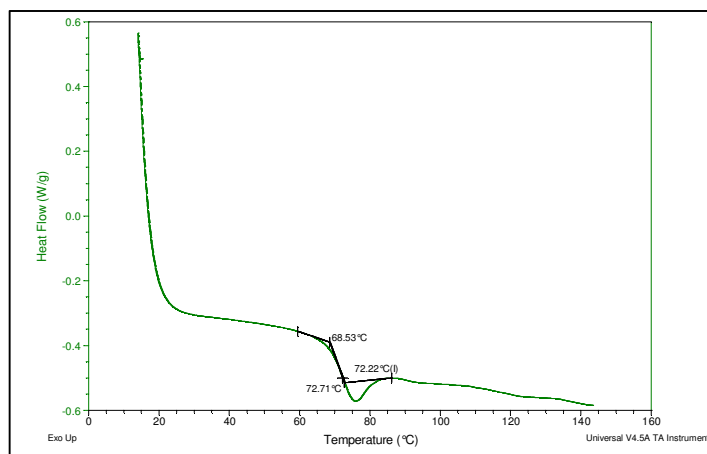


Figura Anexo D - 1: Curva DSC para a amostra A25-S25-NR-Na (1ª corrida).

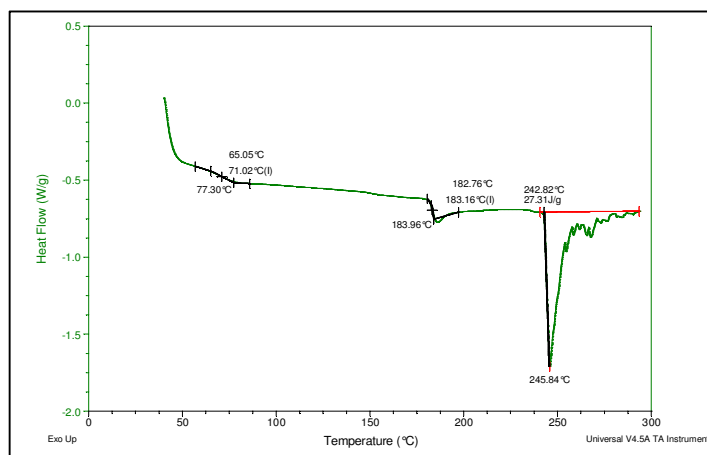


Figura Anexo D - 2: Curva DSC para a amostra A25-S25-NR-Na (2ª corrida).

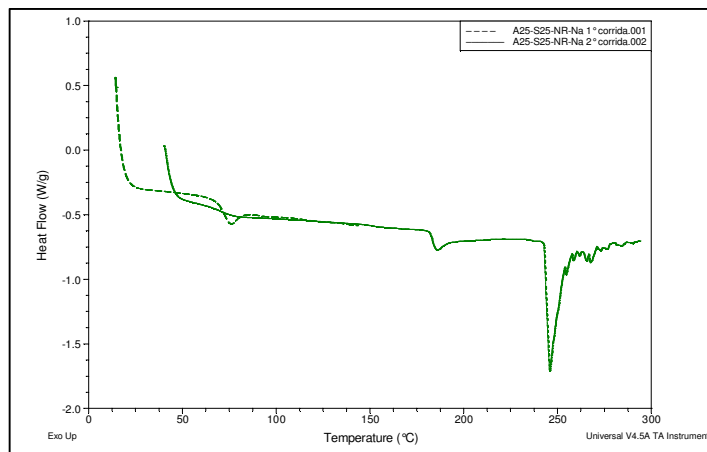


Figura Anexo D - 3: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-NR-Na.

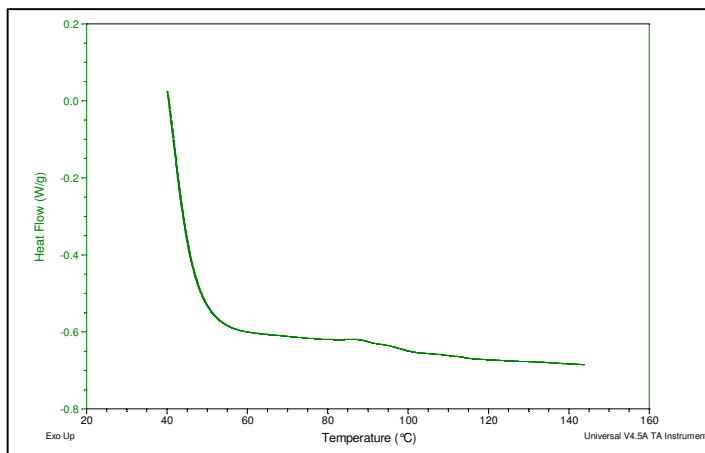


Figura Anexo D - 4: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Na (1ª corrida).

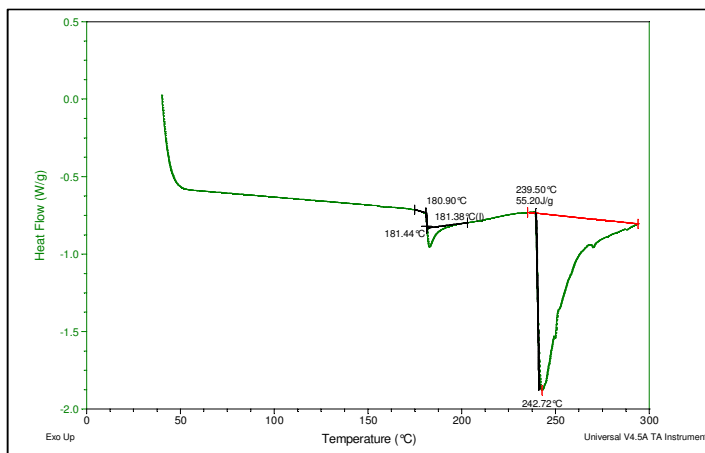


Figura Anexo D - 5: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Na (2ª corrida).

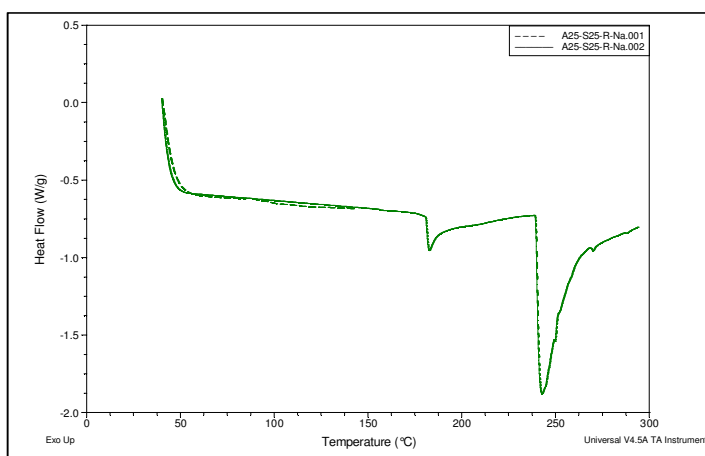


Figura Anexo D - 6: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-R-Na.

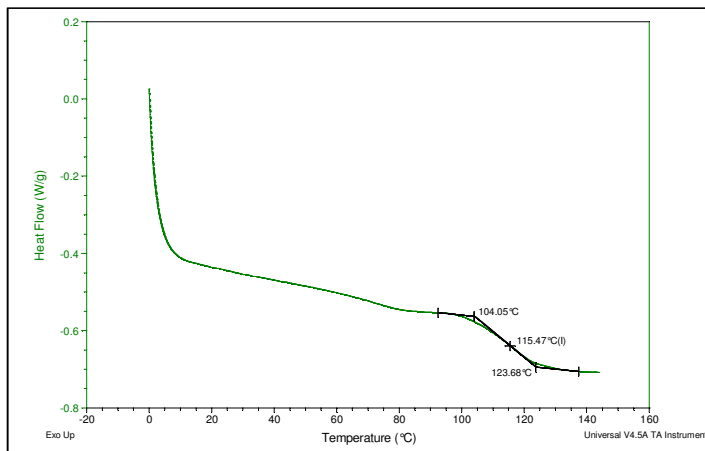


Figura Anexo D - 7: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Ac (1ª corrida).

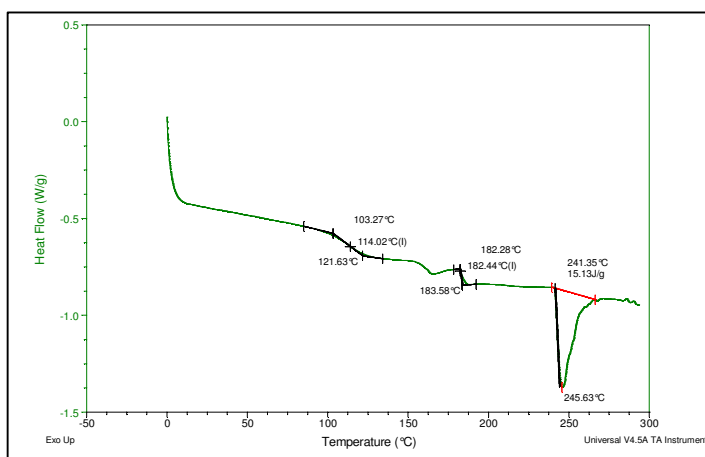


Figura Anexo D - 8: Curva DSC para a amostra A25-S25-R-Ac (2ª corrida).

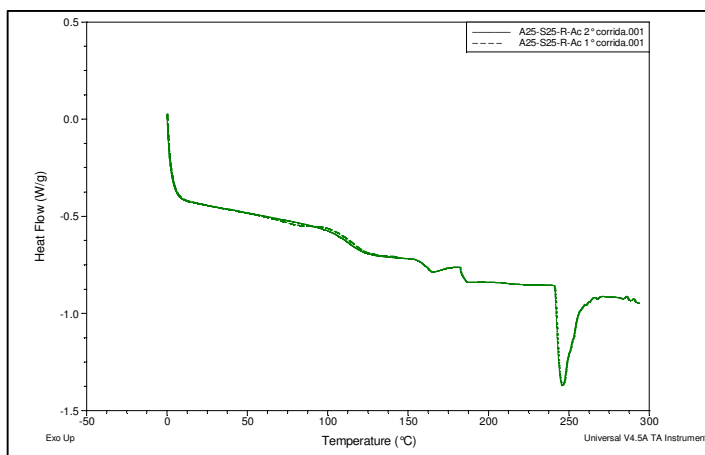


Figura Anexo D - 9: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S25-R-Ac.

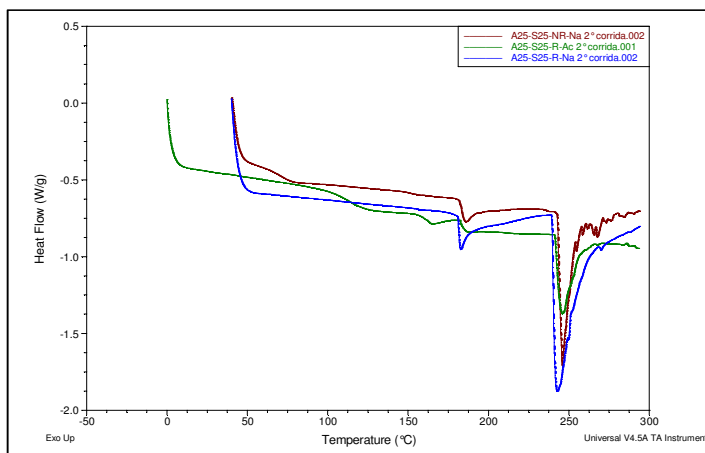


Figura Anexo D - 10: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S25-X.

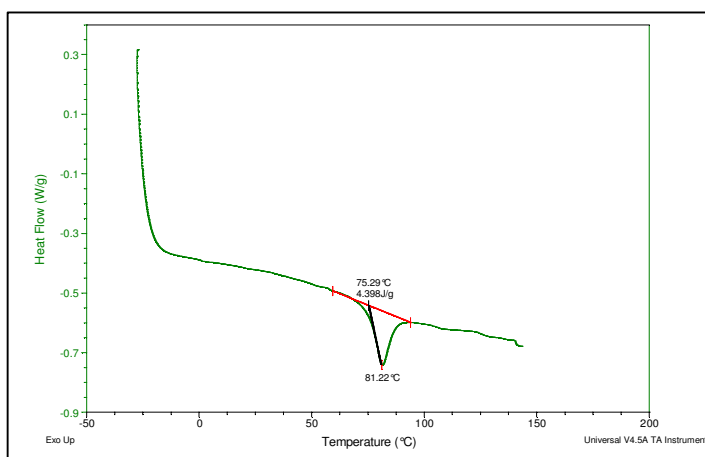


Figura Anexo D - 11: Curva DSC para a amostra A25-S50-NR-Na (1ª corrida).

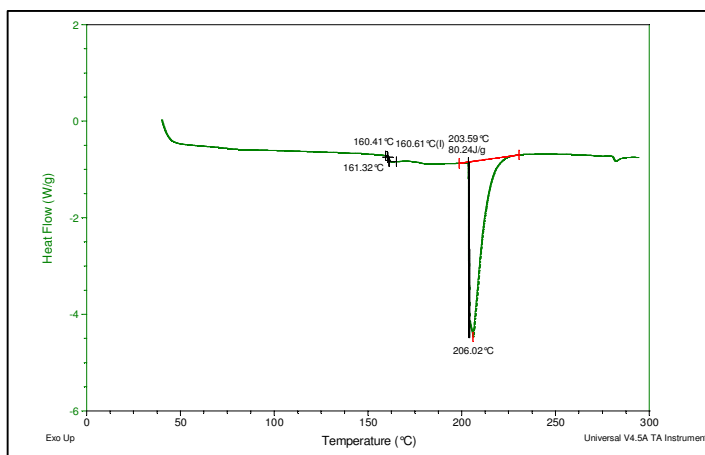


Figura Anexo D - 12: Curva DSC para a amostra A25-S50-NR-Na (2ª corrida).

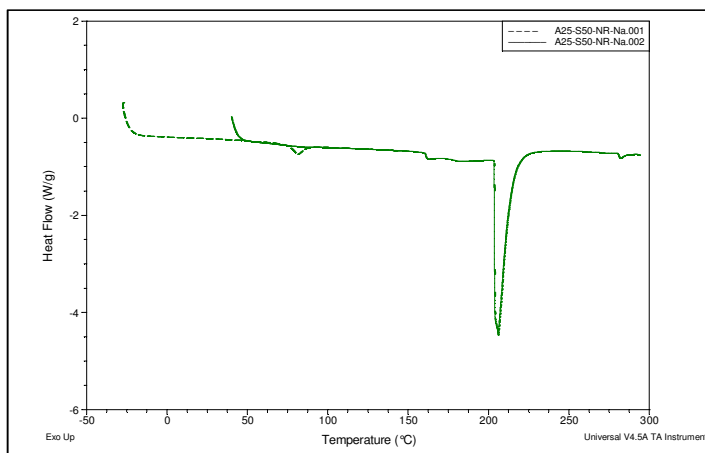


Figura Anexo D - 13: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S50-NR-Na.

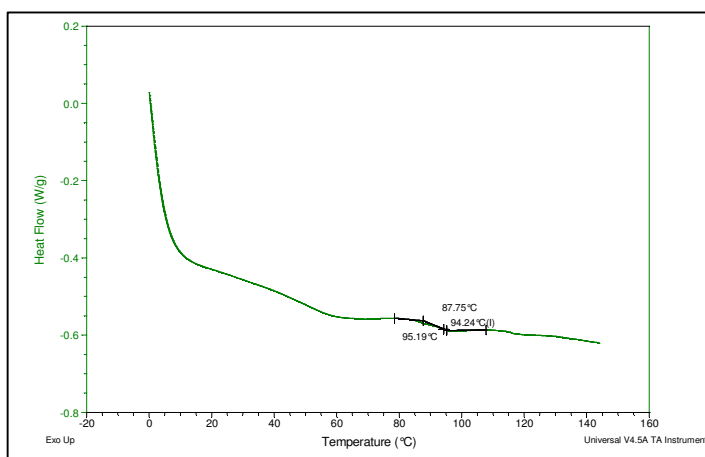


Figura Anexo D - 14: Curva DSC para a amostra A25-S50-RN-Na (1ª corrida).

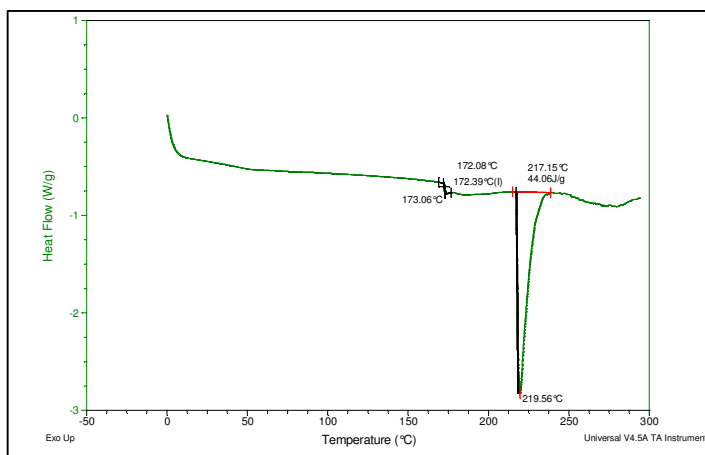


Figura Anexo D - 15: Curva DSC para a amostra A25-S50-RN-Na (2ª corrida).

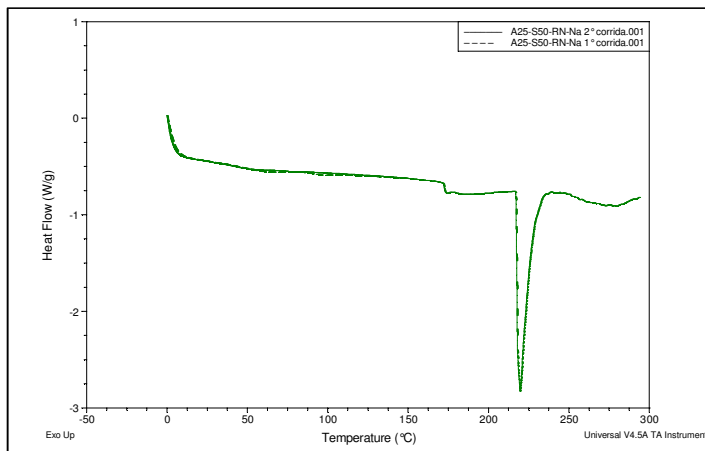


Figura Anexo D - 16: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S50-RN-Na.

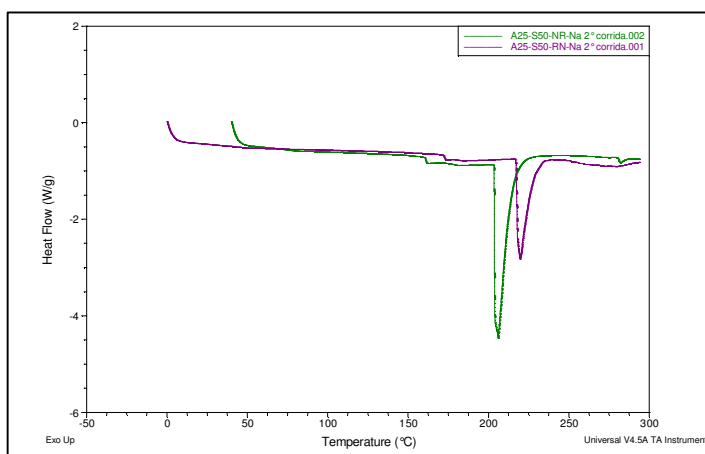


Figura Anexo D - 17: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S50-X.

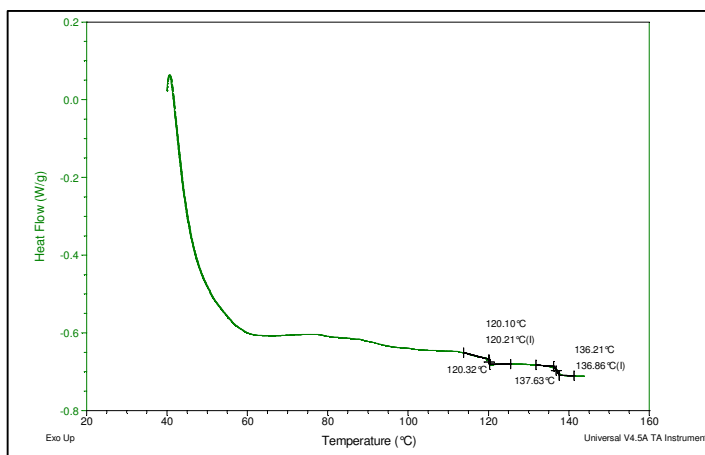


Figura Anexo D - 18: Curva DSC para a amostra A25-S75-NR-Na (1ª corrida).

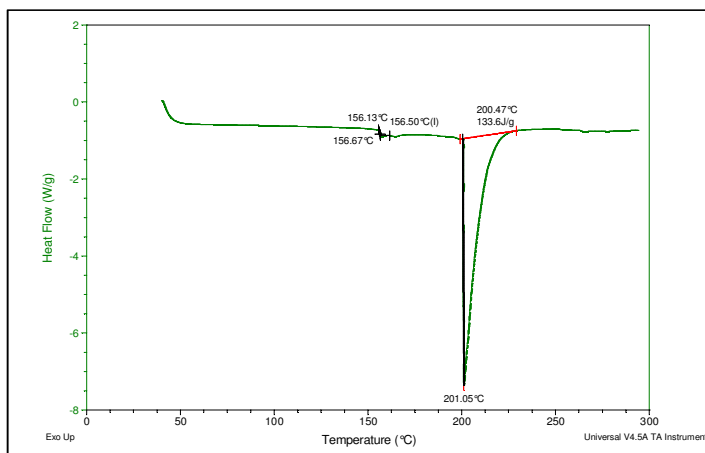


Figura Anexo D - 19: Curva DSC para a amostra A25-S75-NR-Na (2ª corrida).

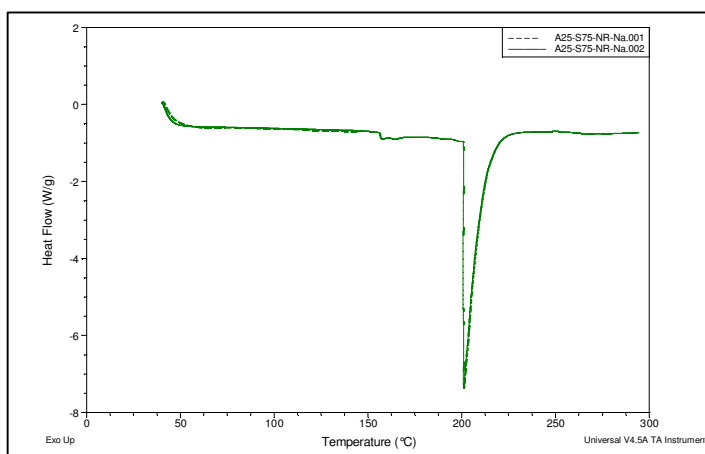


Figura Anexo D - 20: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S75-NR-Na.

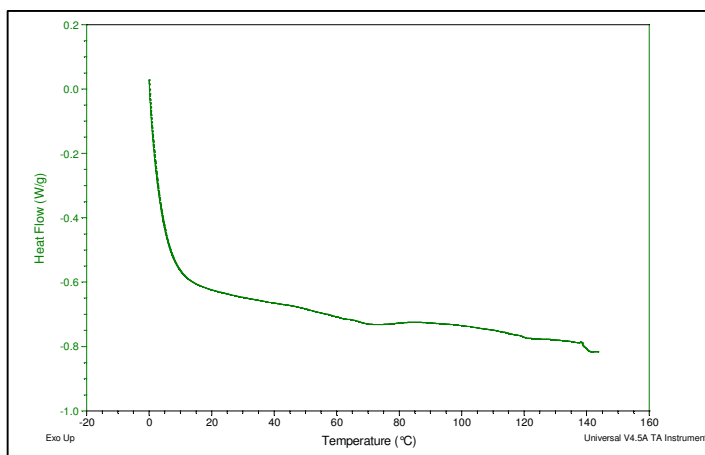


Figura Anexo D - 21: Curva DSC para a amostra A25-S75-RN-Na (1ª corrida).

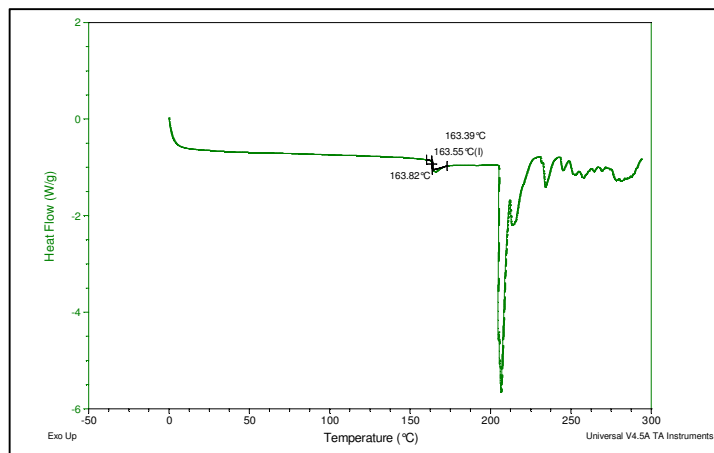


Figura Anexo D - 22: Curva DSC para a amostra A25-S75-RN-Na (2ª corrida).

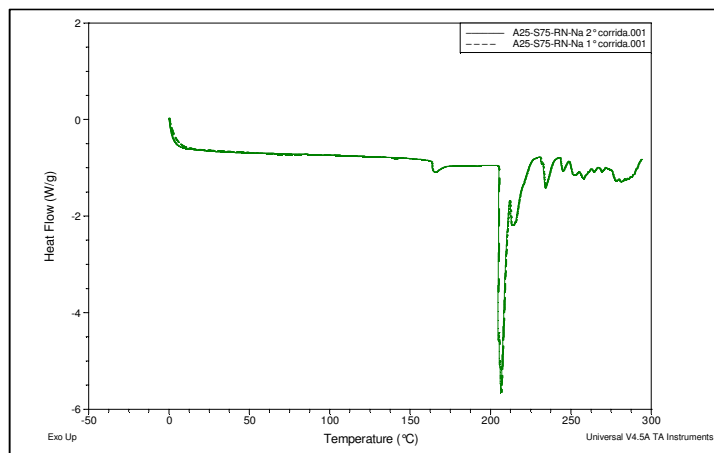


Figura Anexo D - 23: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A25-S75-RN-Na.

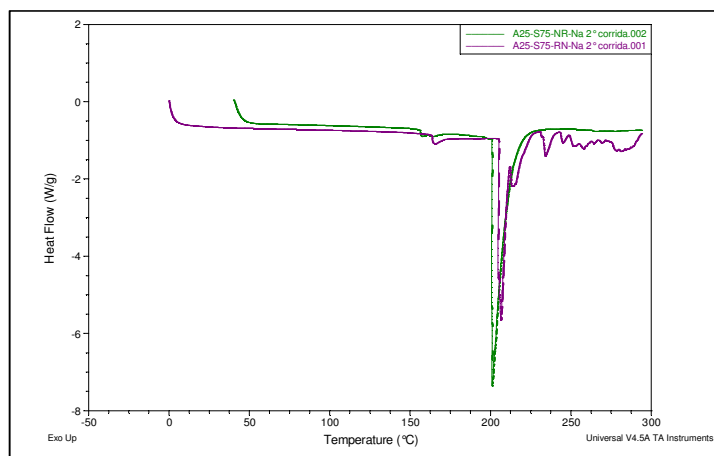


Figura Anexo D - 24: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-S75-X.

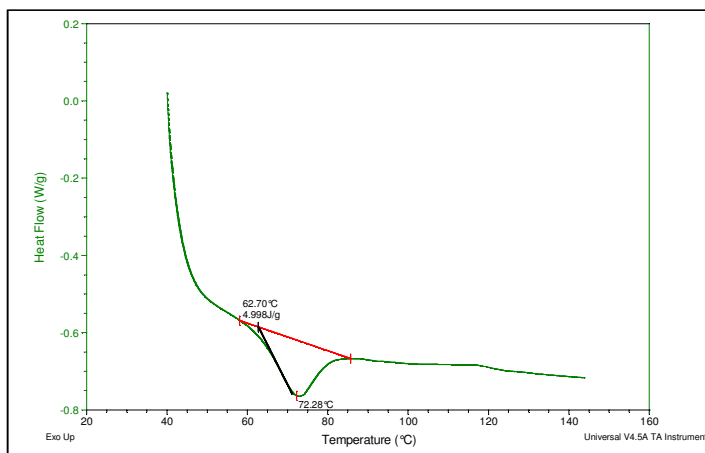


Figura Anexo D - 25: Curva DSC para a amostra A50-S25-NR-Na (1ª corrida).

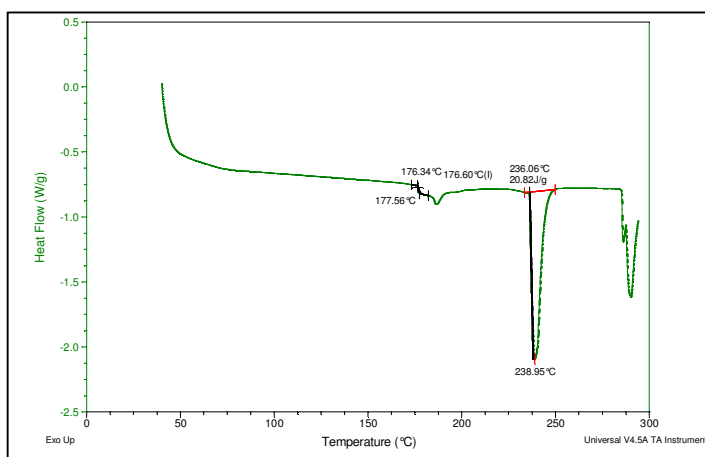


Figura Anexo D - 26: Curva DSC para a amostra A50-S25-NR-Na (2ª corrida).

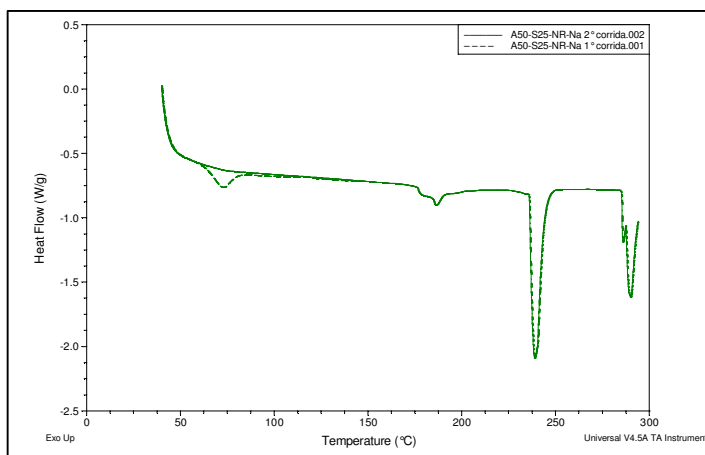


Figura Anexo D - 27: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-NR-Na.

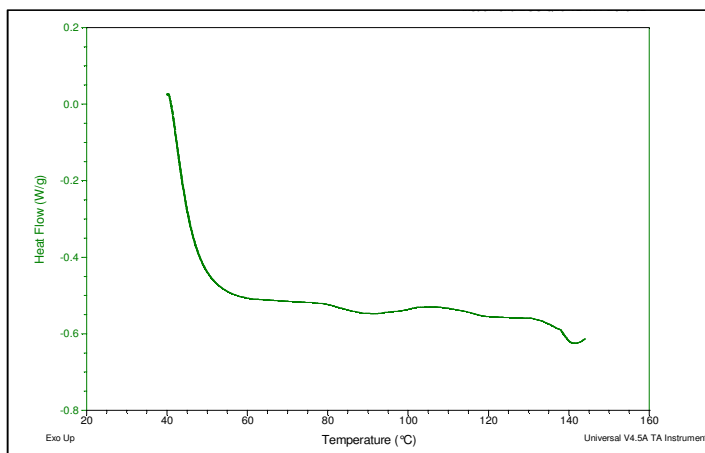


Figura Anexo D - 28: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Na (1ª corrida).

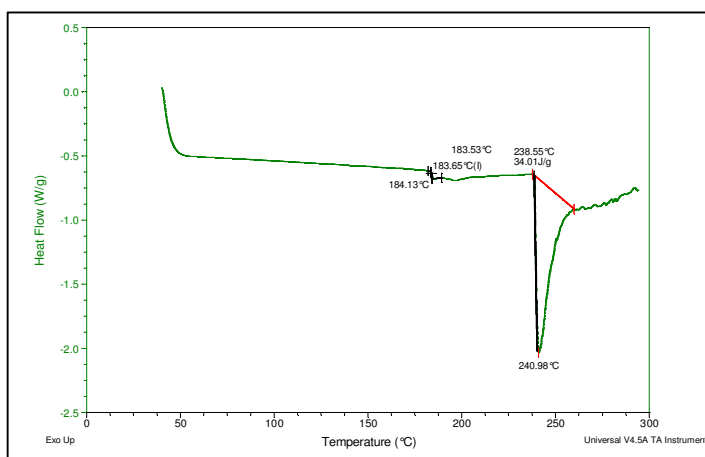


Figura Anexo D - 29: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Na (2ª corrida).

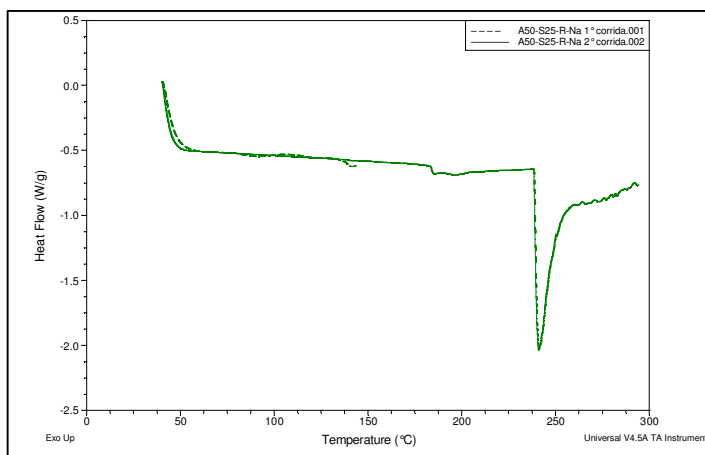


Figura Anexo D - 30: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Na.

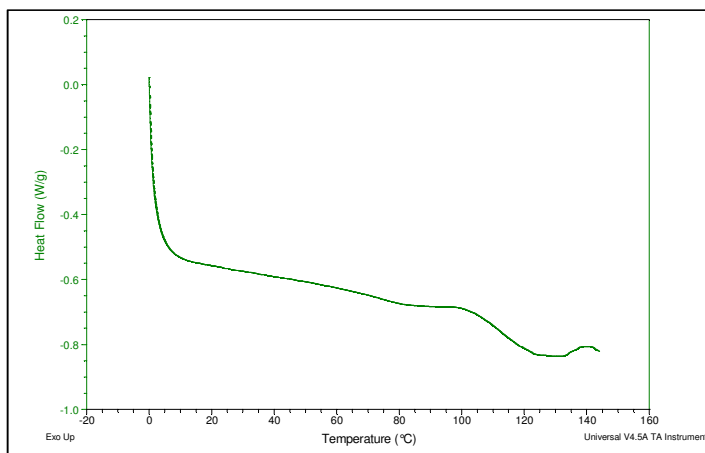


Figura Anexo D - 31: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Ac (1ª corrida).

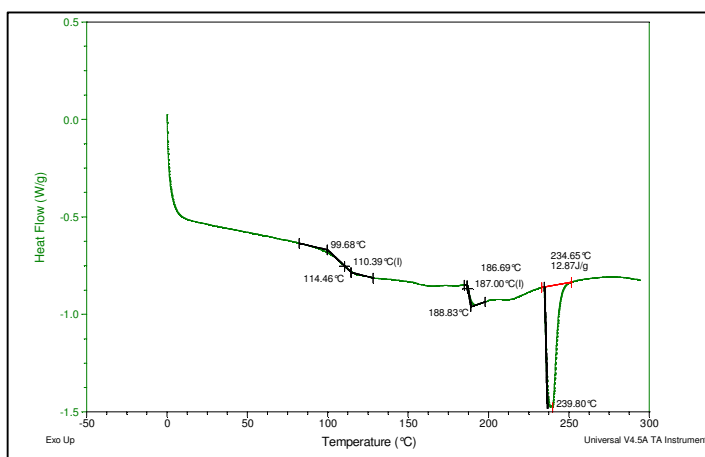


Figura Anexo D - 32: Curva DSC para a amostra A50-S25-R-Ac (2ª corrida).

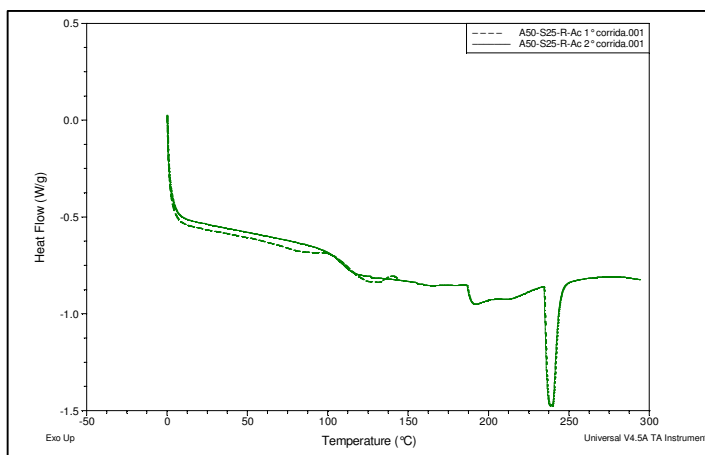


Figura Anexo D - 33: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S25-R-Ac.

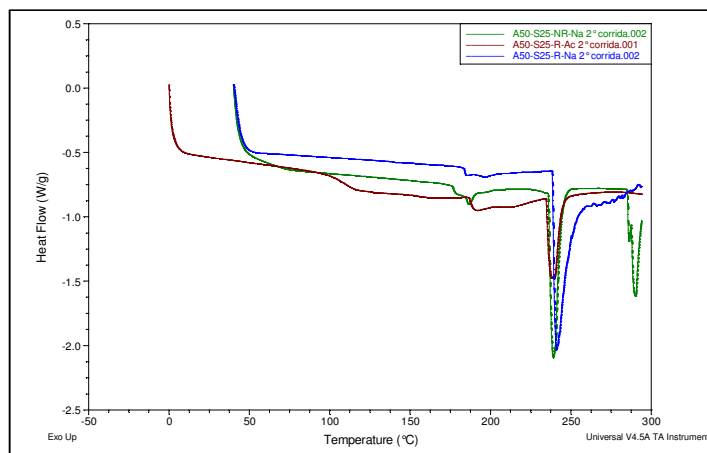


Figura Anexo D - 34: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S25-X.

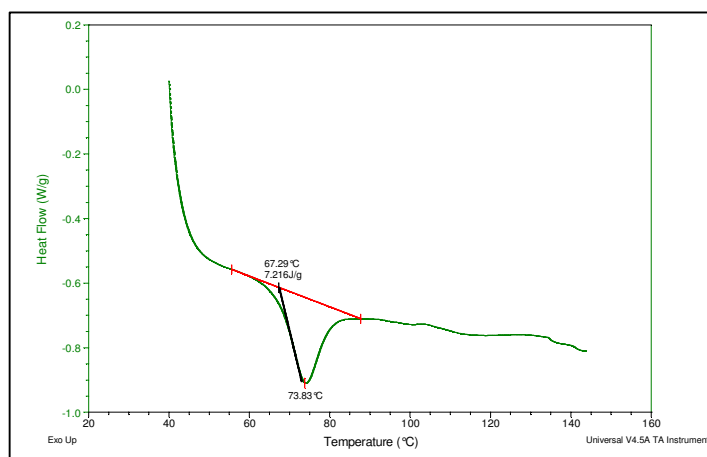


Figura Anexo D - 35: Curva DSC para a amostra A50-S50-NR-Na (1ª corrida).

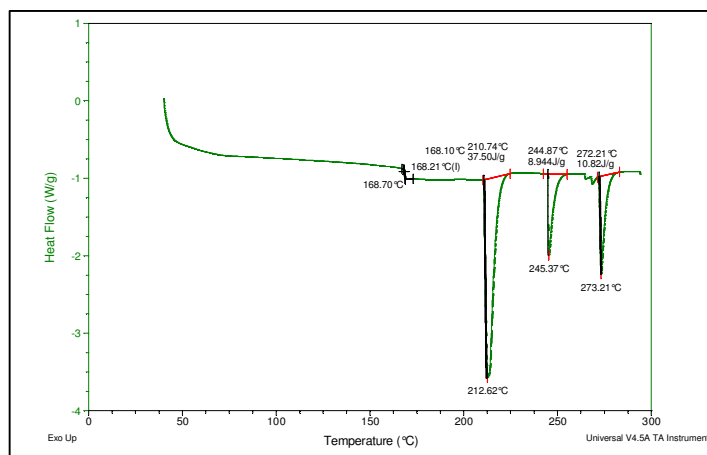


Figura Anexo D - 36: Curva DSC para a amostra A50-S50-NR-Na (2ª corrida).

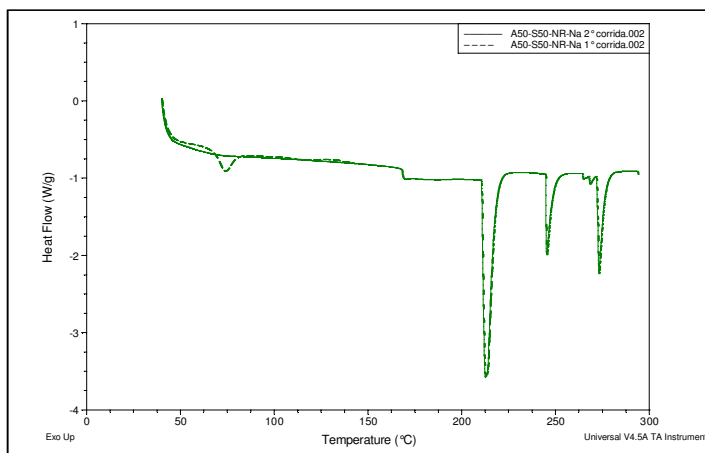


Figura Anexo D - 37: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-NR-Na.

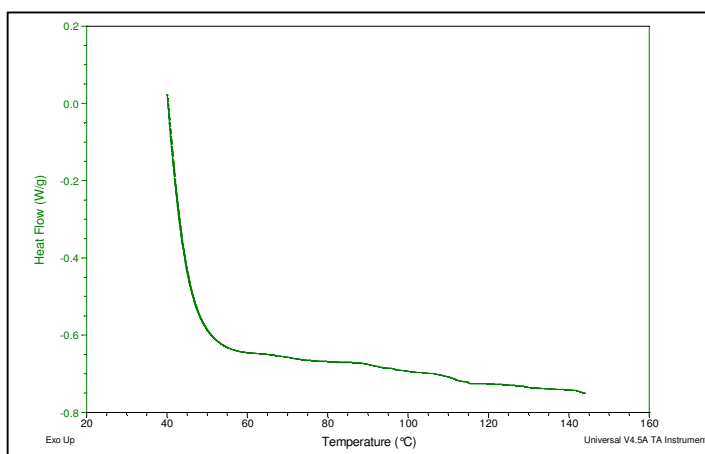


Figura Anexo D - 38: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Na (1ª corrida).

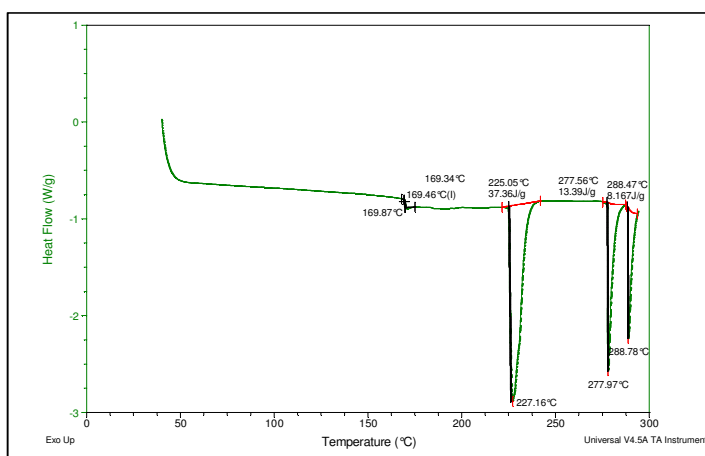


Figura Anexo D - 39: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Na (2ª corrida).

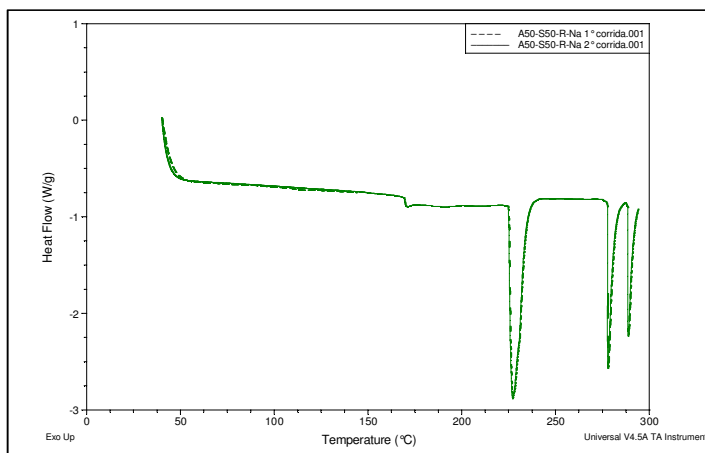


Figura Anexo D - 40: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-R-Na.

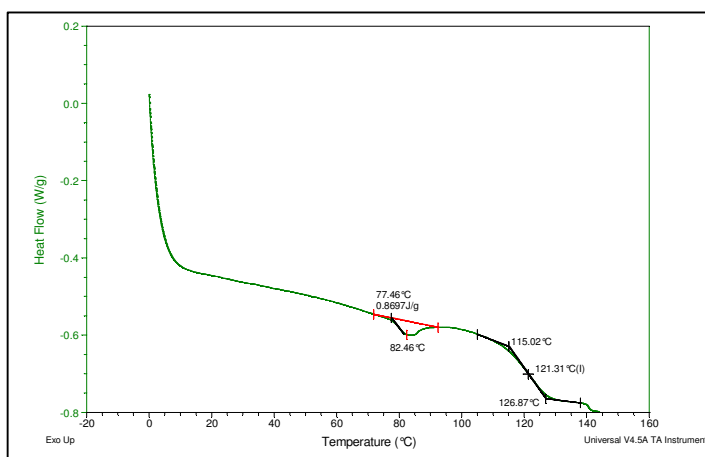


Figura Anexo D - 41: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Ac (1ª corrida).

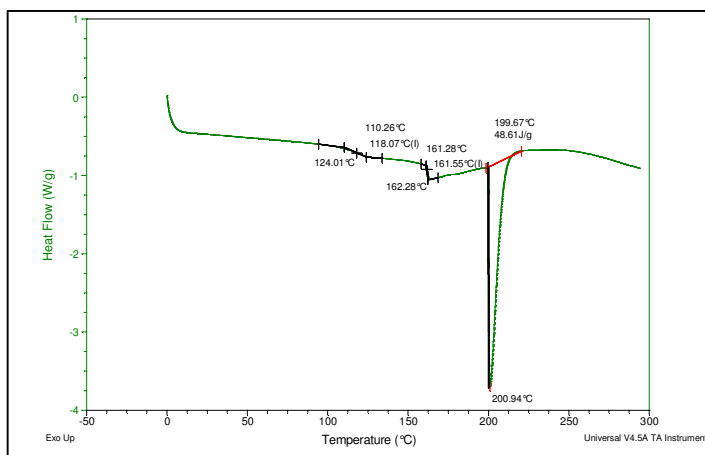


Figura Anexo D - 42: Curva DSC para a amostra A50-S50-R-Ac (2ª corrida).

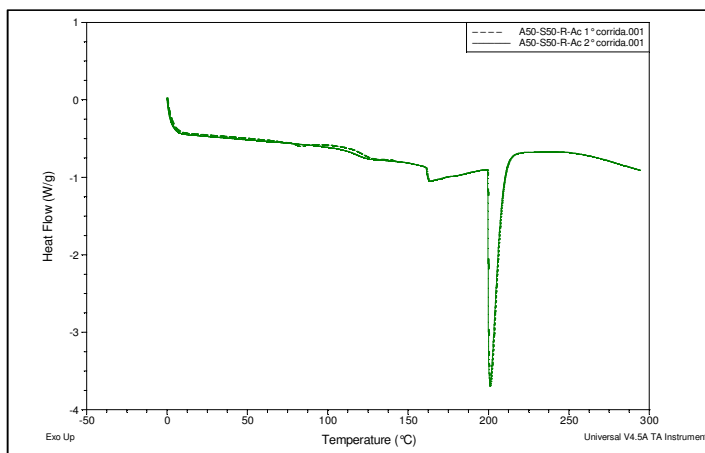


Figura Anexo D - 43: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S50-R-Ac.

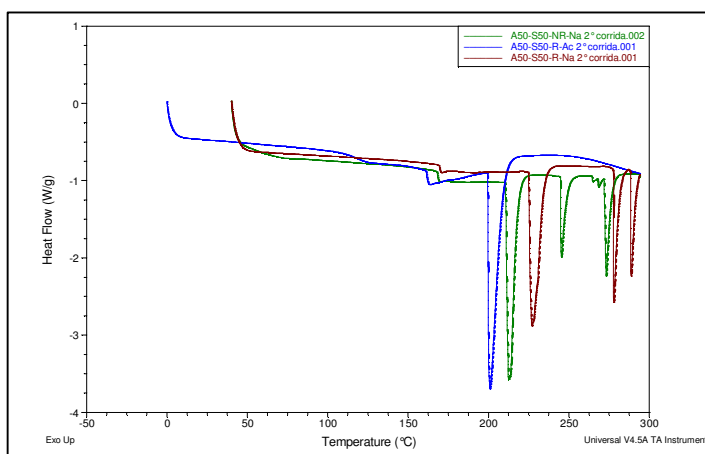


Figura Anexo D - 44: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S50-X.

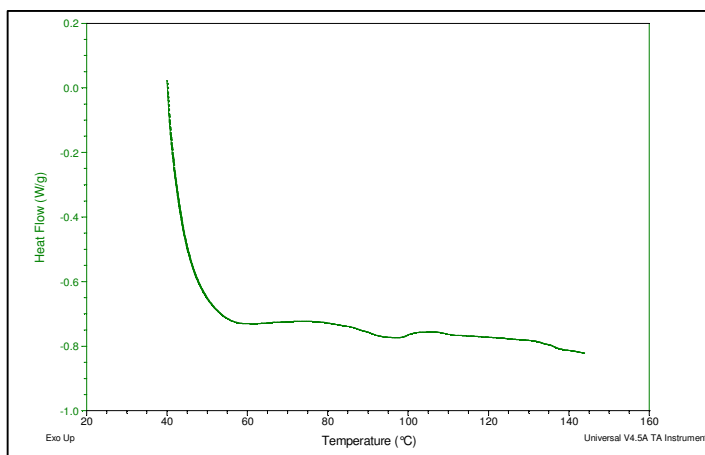


Figura Anexo D - 45: Curva DSC para a amostra A50-S75-NR-Na (1ª corrida).

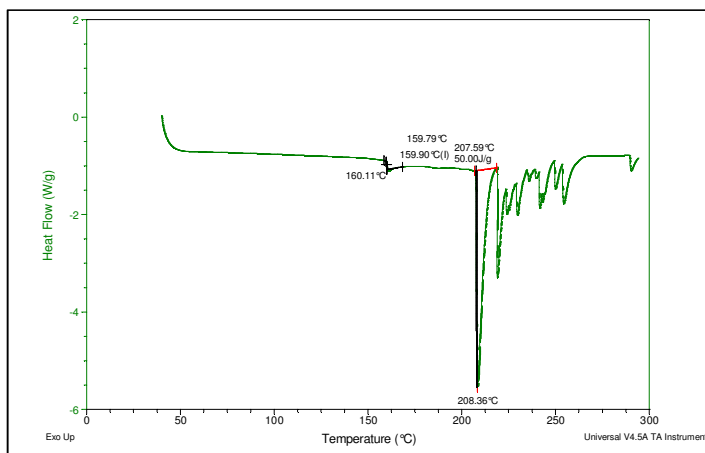


Figura Anexo D - 46: Curva DSC para a amostra A50-S75-NR-Na (2ª corrida).

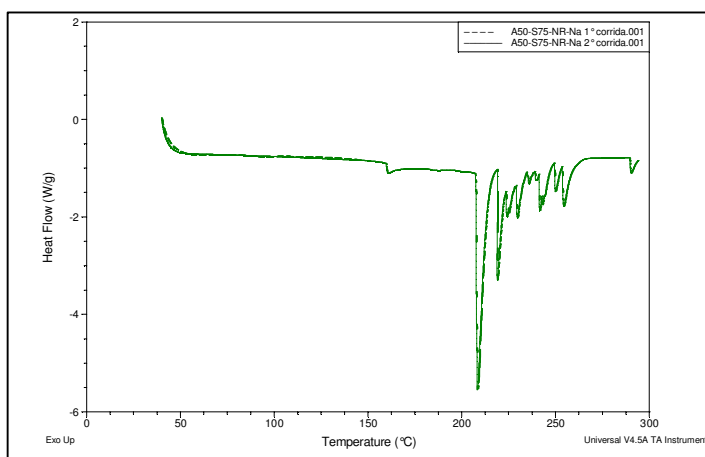


Figura Anexo D - 47: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S75-NR-Na.

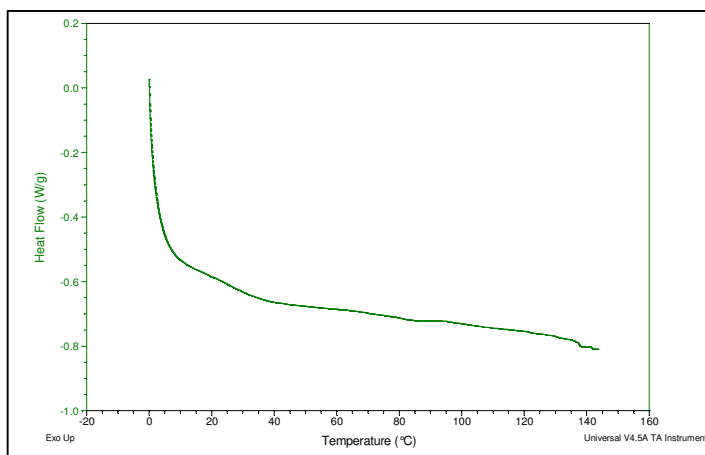


Figura Anexo D - 48: Curva DSC para a amostra A50-S75-RN-Na (1ª corrida).

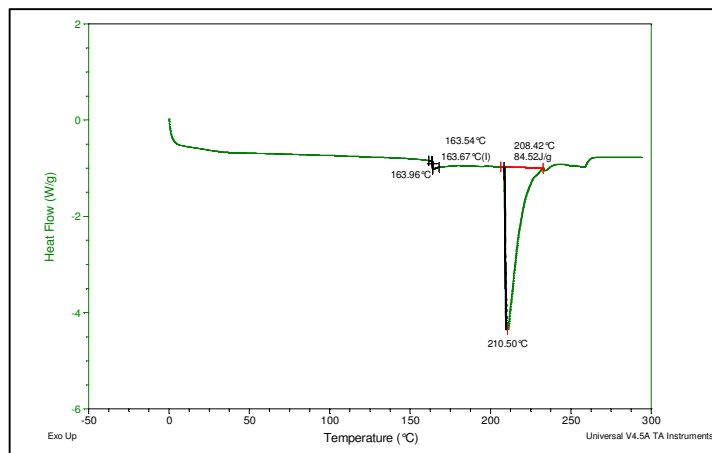


Figura Anexo D - 49: Curva DSC para a amostra A50-S75-RN-Na (2ª corrida).

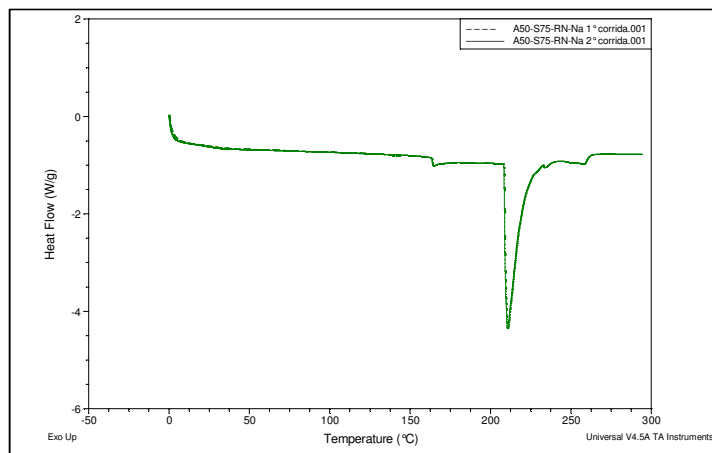


Figura Anexo D - 50: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A50-S75-RN-Na.

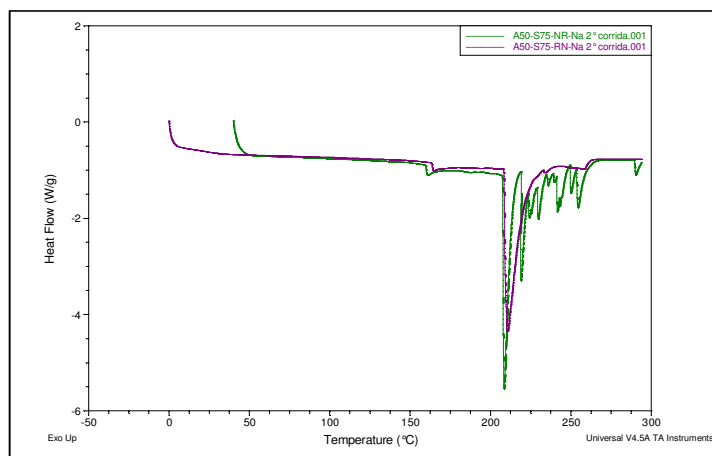


Figura Anexo D - 51: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-S75-X.

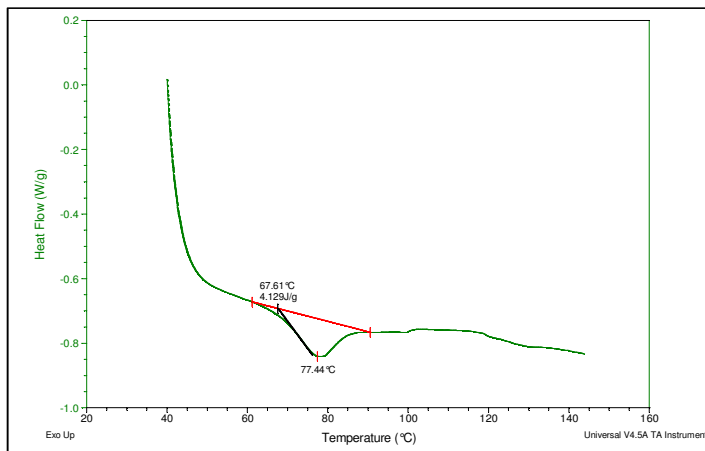


Figura Anexo D - 52: Curva DSC para a amostra A75-S25-NR-Na (1ª corrida).

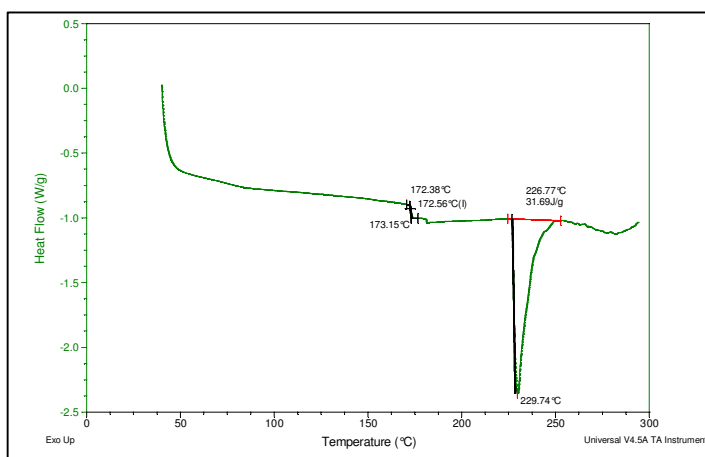


Figura Anexo D - 53: Curva DSC para a amostra A75-S25-NR-Na (2ª corrida).

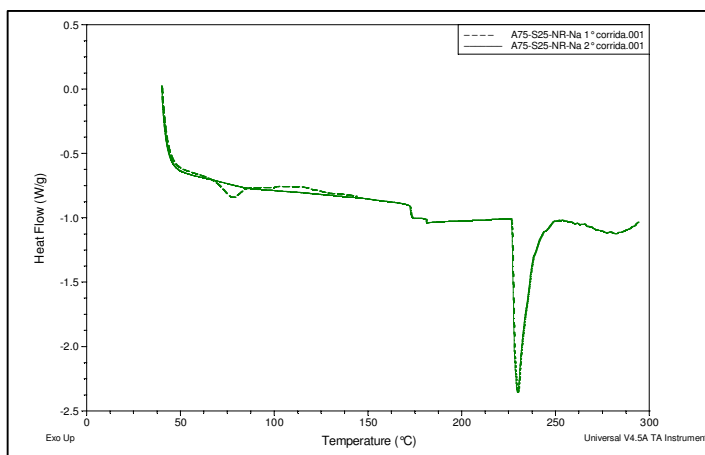


Figura Anexo D - 54: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-NR-Na.

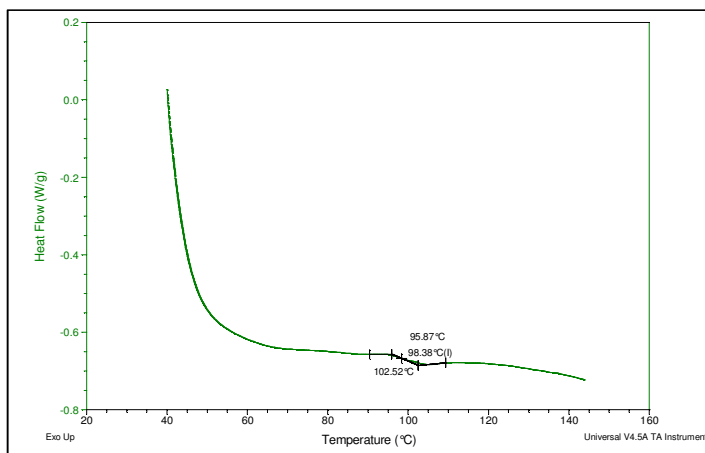


Figura Anexo D - 55: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Na (1ª corrida).

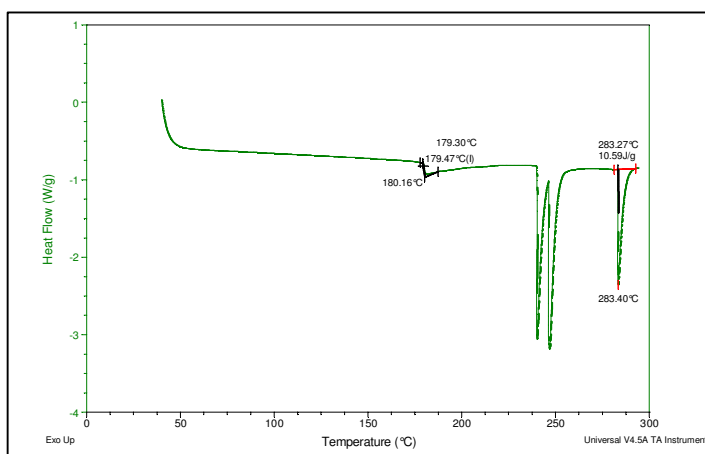


Figura Anexo D - 56: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Na (2ª corrida).

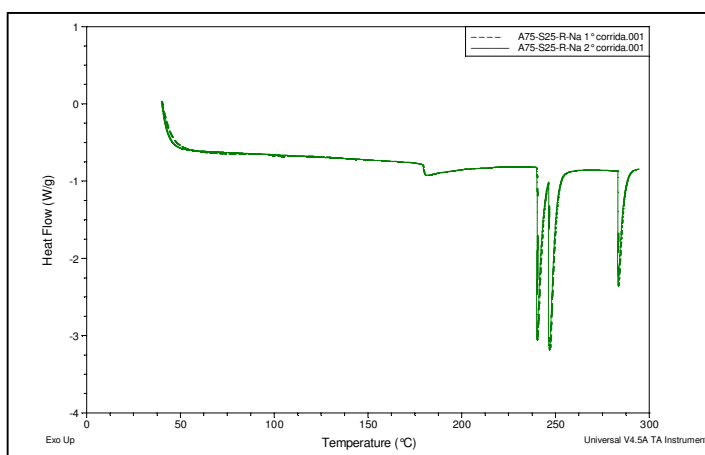


Figura Anexo D - 57: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-R-Na.

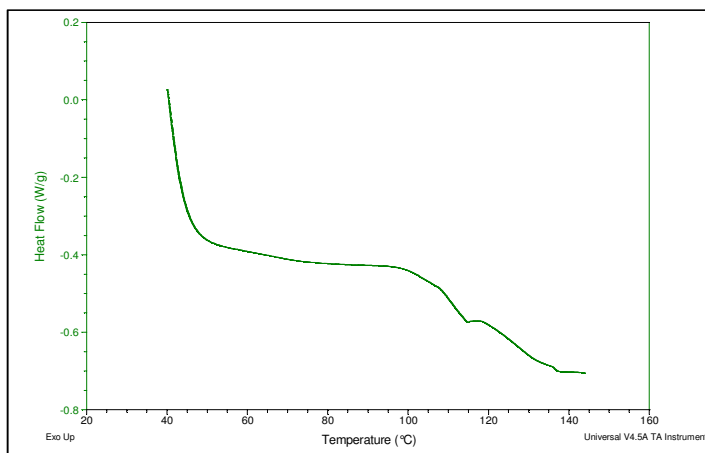


Figura Anexo D - 58: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Ac (1ª corrida).

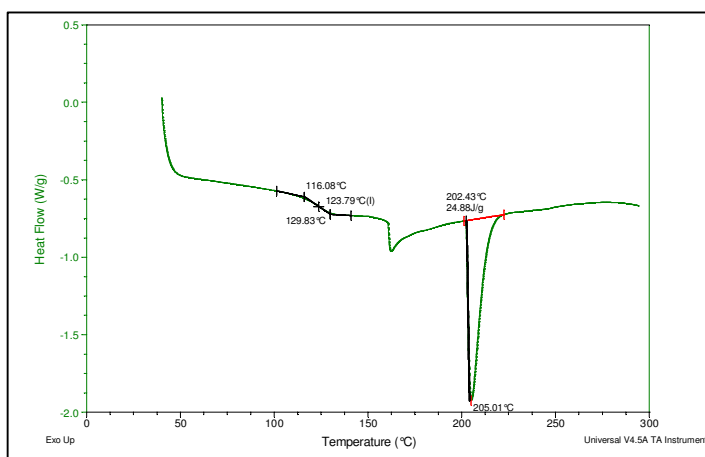


Figura Anexo D - 59: Curva DSC para a amostra A75-S25-R-Ac (2ª corrida).

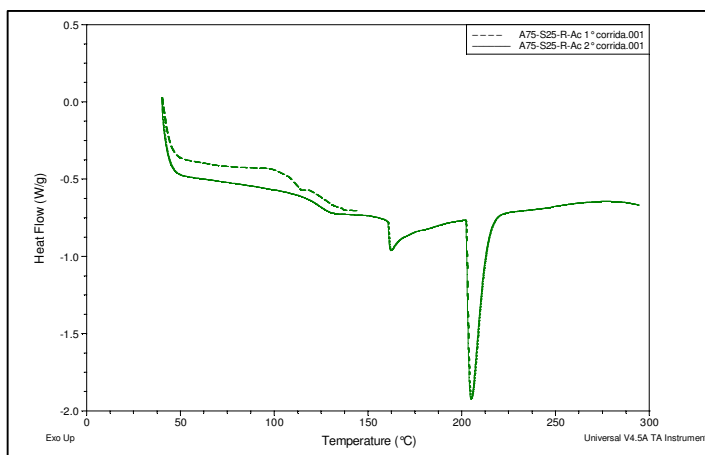


Figura Anexo D - 60: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S25-R-Ac.

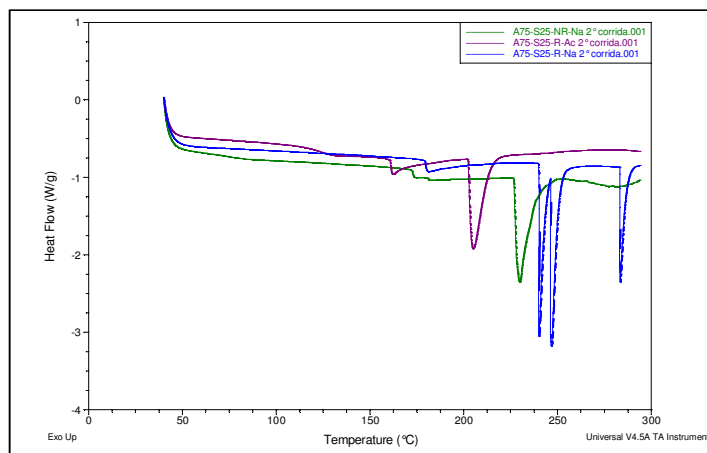


Figura Anexo D - 61: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S25-X.

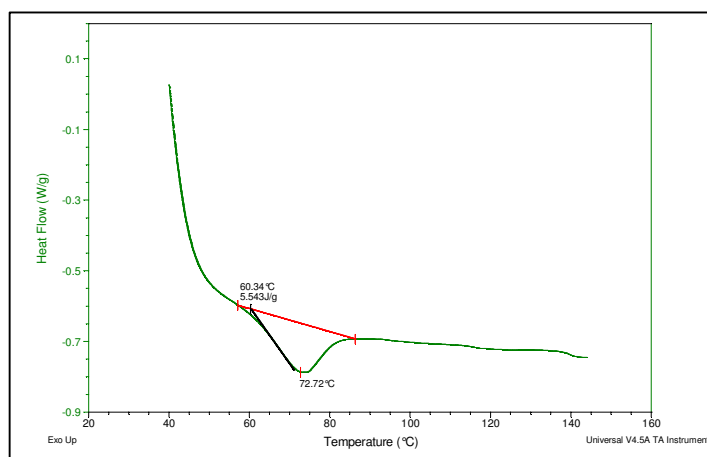


Figura Anexo D - 62: Curva DSC para a amostra A75-S50-NR-Na (1ª corrida).

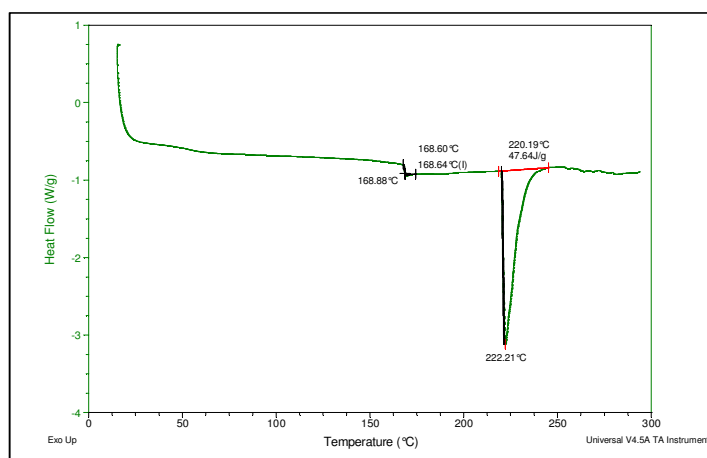


Figura Anexo D - 63: Curva DSC para a amostra A75-S50-NR-Na (2ª corrida).

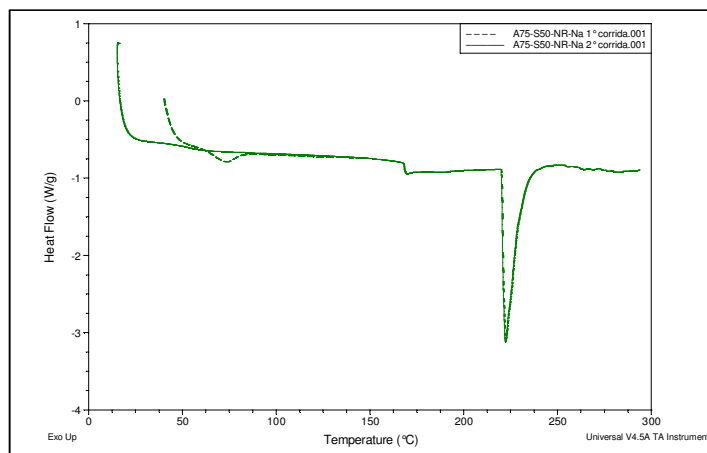


Figura Anexo D - 64: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S50-NR-Na.

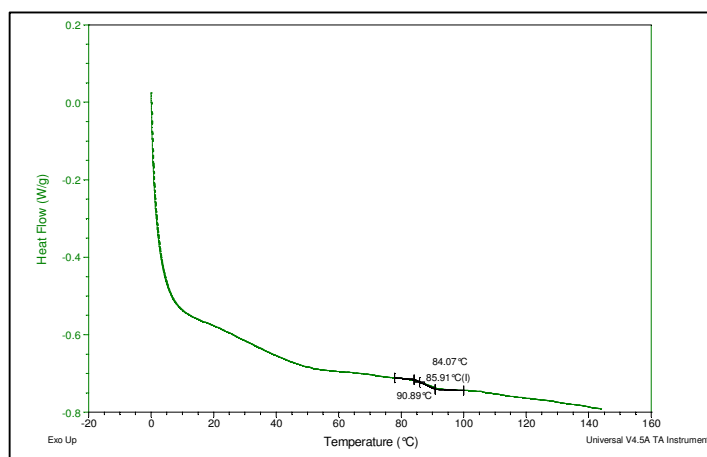


Figura Anexo D - 65: Curva DSC para a amostra A75-S50-RN-Na (1ª corrida).

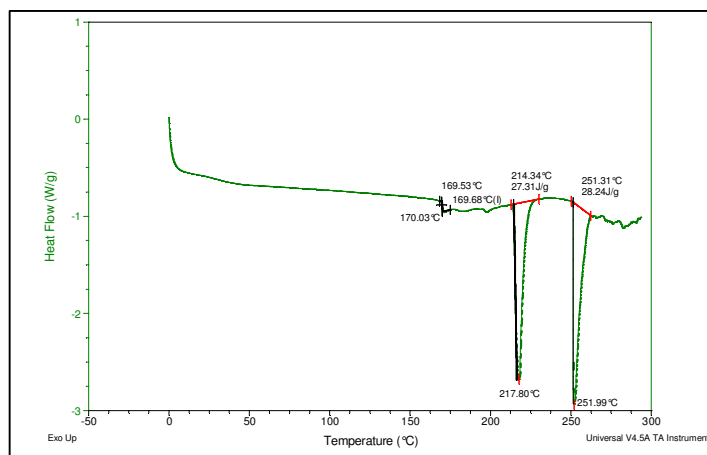


Figura Anexo D - 66: Curva DSC para a amostra A75-S50-RN-Na (2ª corrida).

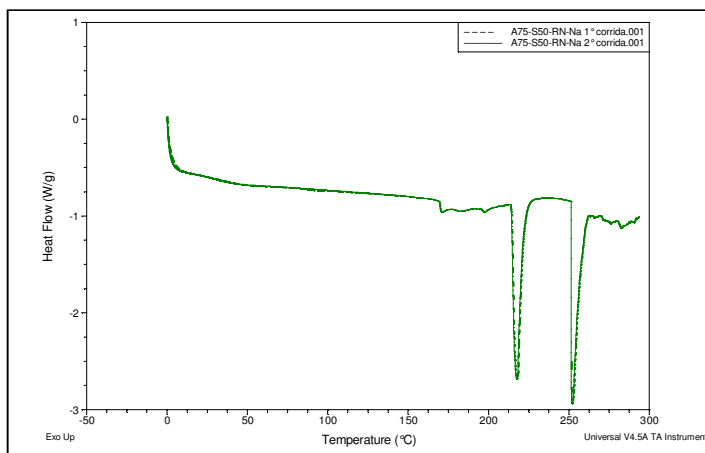


Figura Anexo D - 67: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S50-RN-Na.

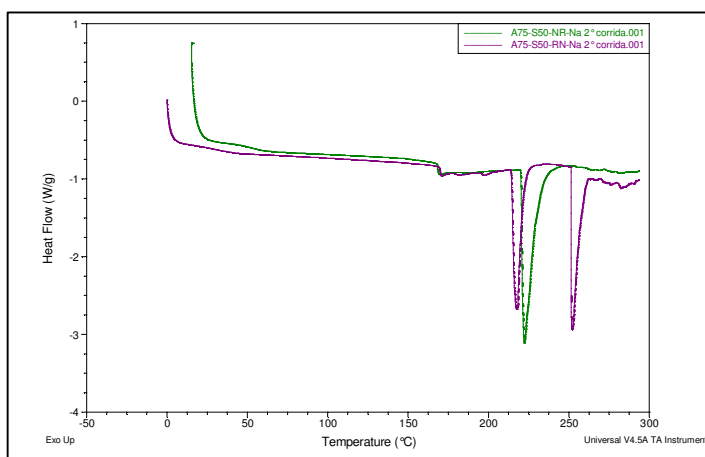


Figura Anexo D - 68: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S50-X.

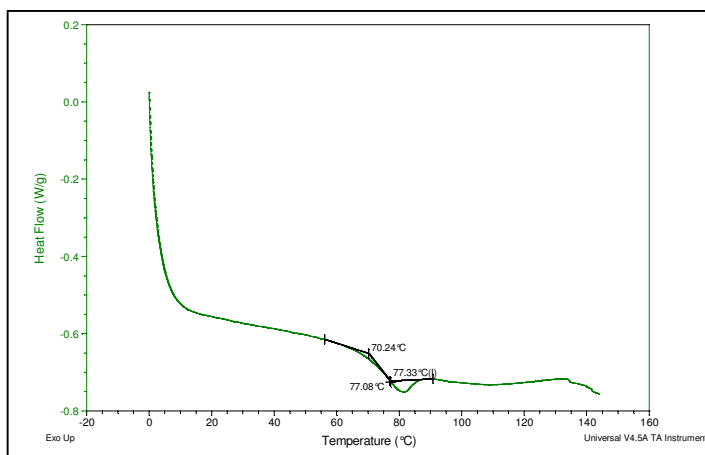


Figura Anexo D - 69: Curva DSC para a amostra A75-S75-NR-Na (1ª corrida).

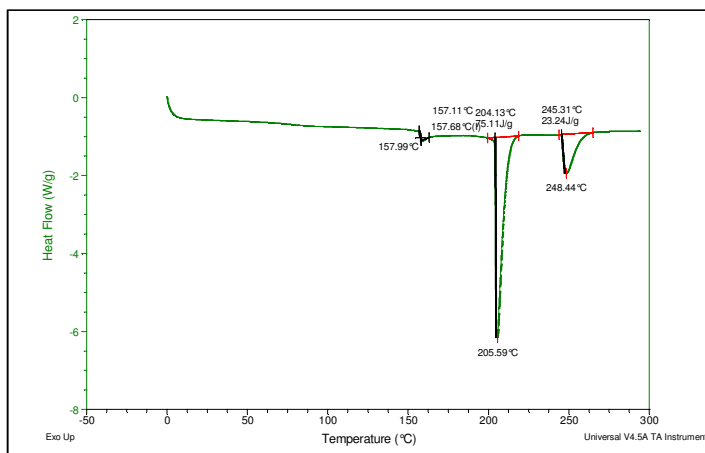


Figura Anexo D - 70: Curva DSC para a amostra A75-S75-NR-Na (2ª corrida).

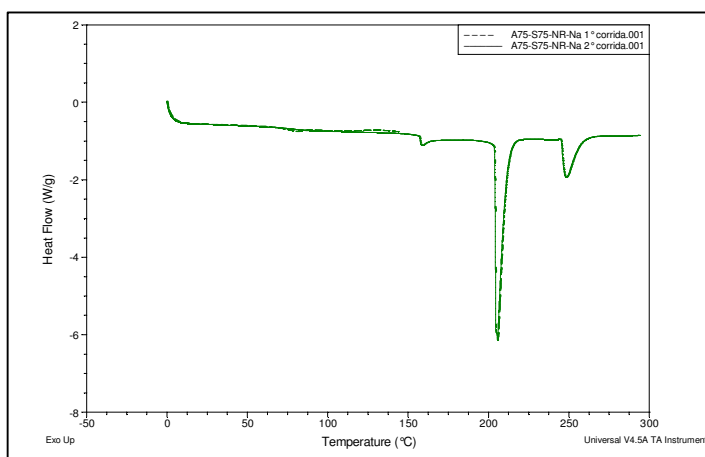


Figura Anexo D - 71: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-NR-Na.

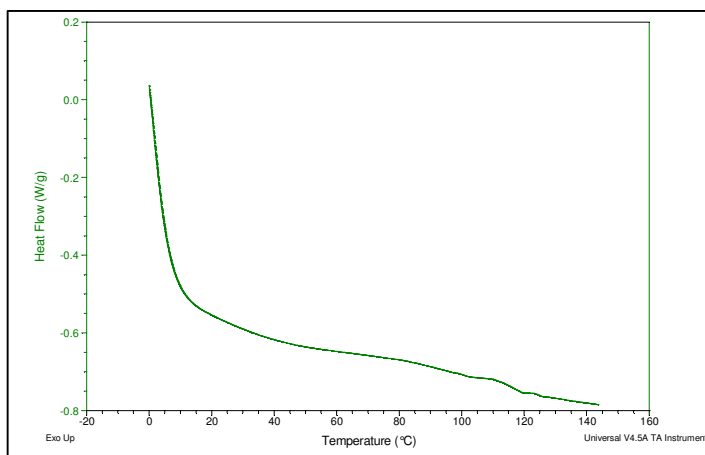


Figura Anexo D - 72: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Na (1ª corrida).

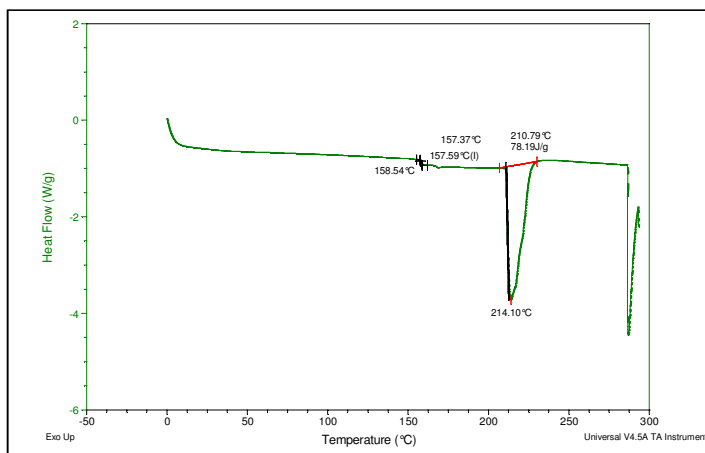


Figura Anexo D - 73: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Na (2ª corrida).

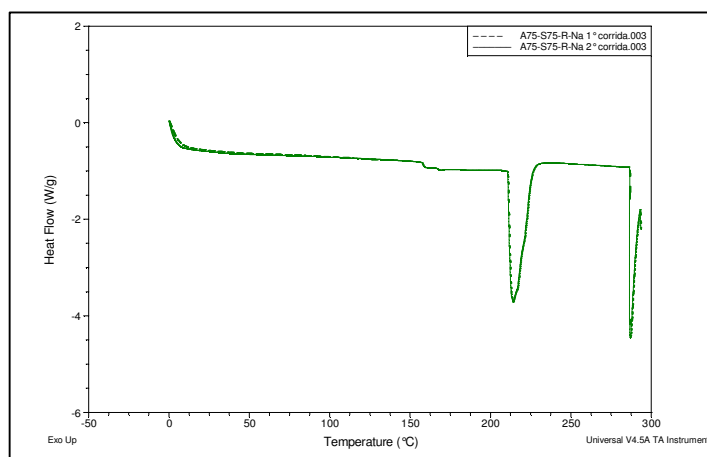


Figura Anexo D - 74: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-R-Na.

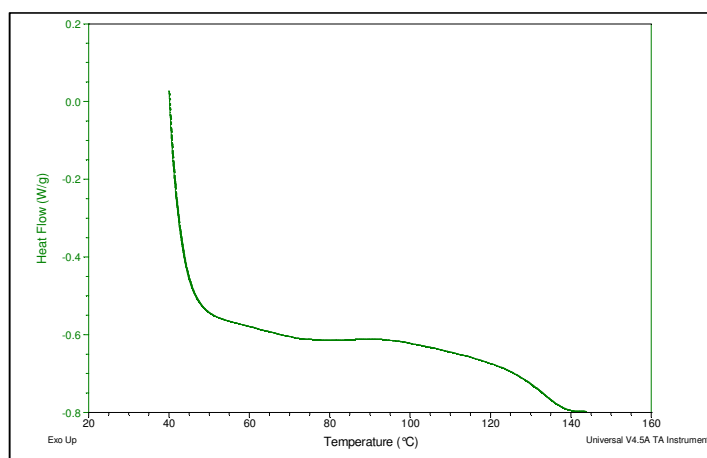


Figura Anexo D - 75: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Ac (1ª corrida).

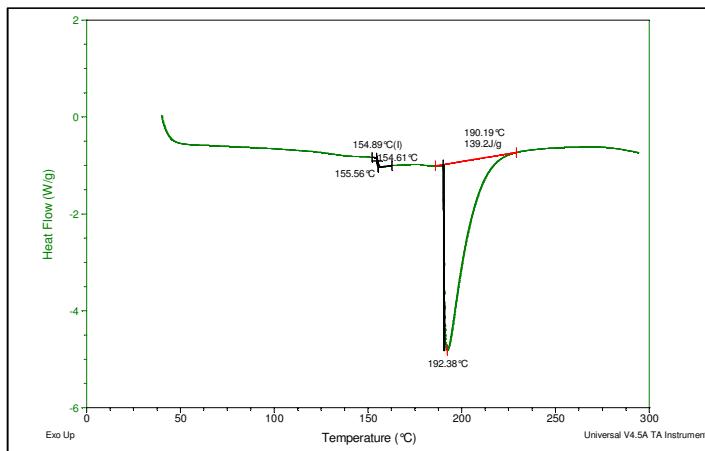


Figura Anexo D - 76: Curva DSC para a amostra A75-S75-R-Ac (2ª corrida).

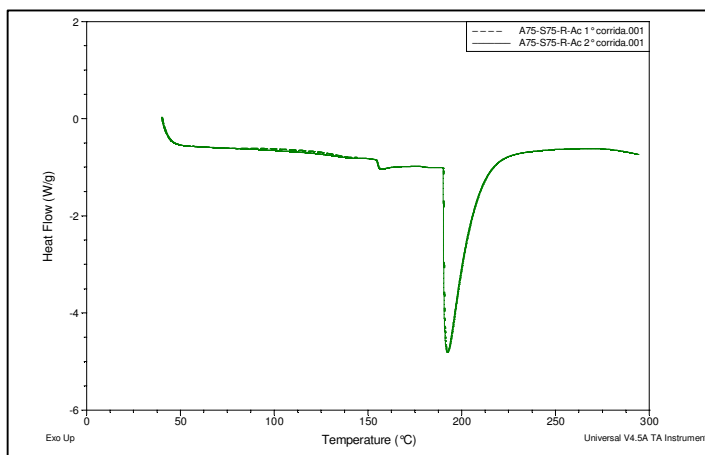


Figura Anexo D - 77: Sobreposição das curvas DSC (1ª e 2ª corridas) para o polímero A75-S75-R-Ac.

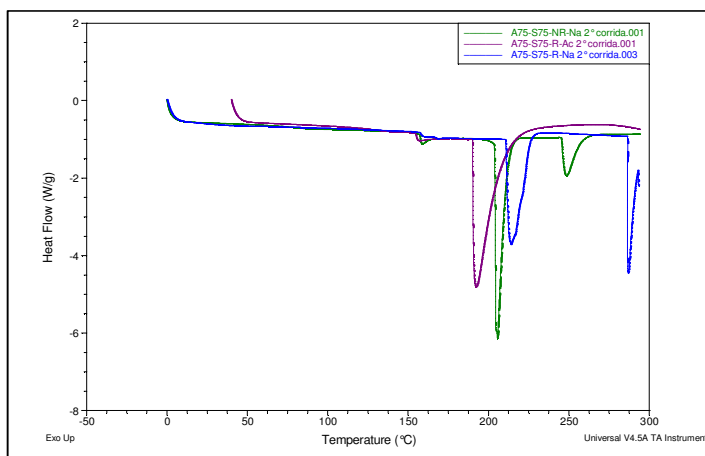


Figura Anexo D - 78: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-S75-X.

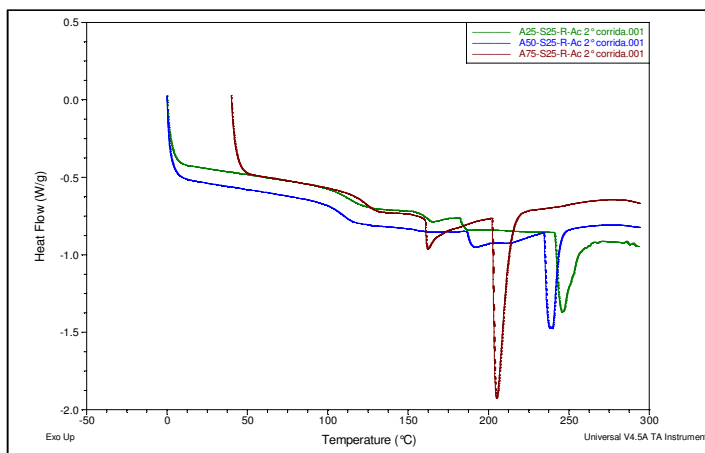


Figura Anexo D - 79: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S25-R-Ac.

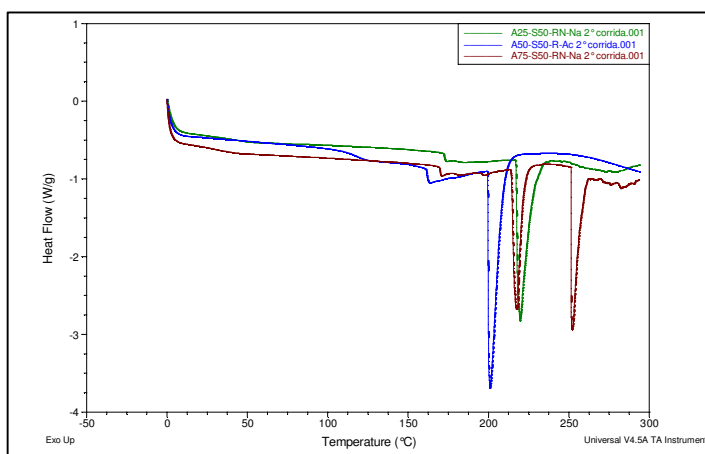


Figura Anexo D - 80: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S50-X-Na.

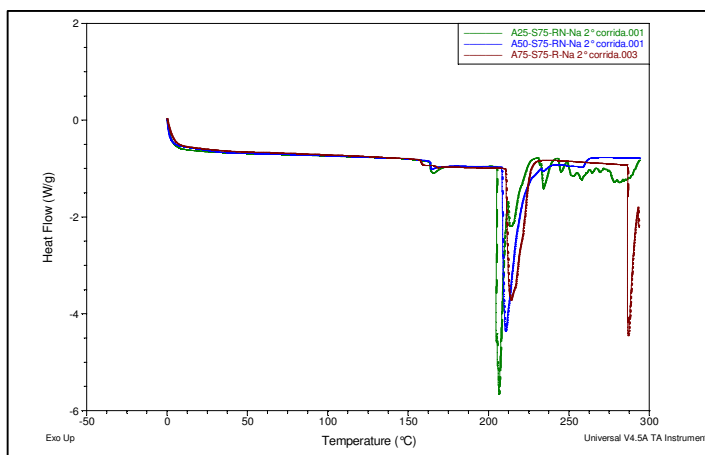


Figura Anexo D - 81: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série AX-S75-X-Na.

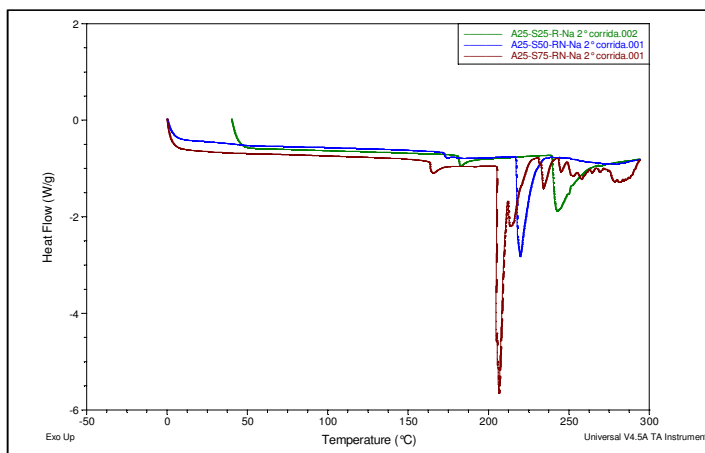


Figura Anexo D - 82: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25-SX-X-Na.

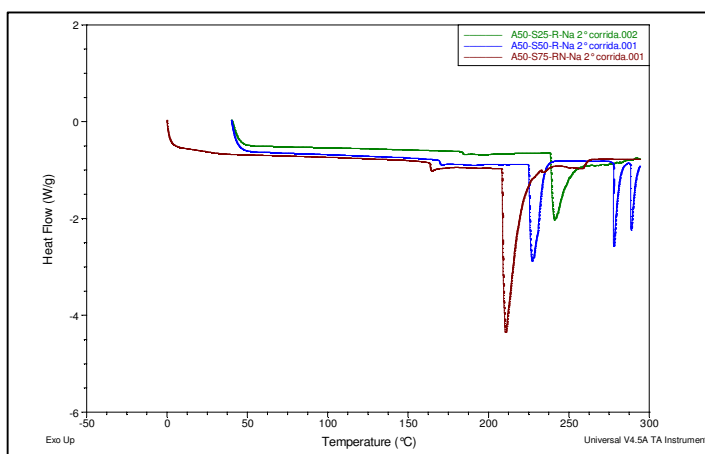


Figura Anexo D - 83: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A50-SX-X-Na.

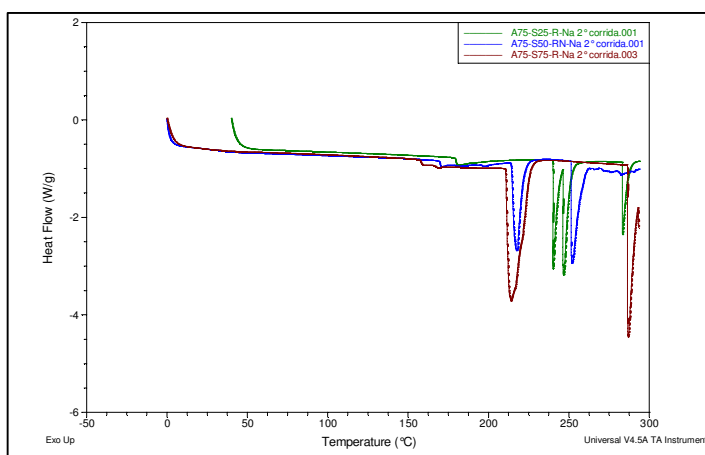


Figura Anexo D - 84: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A75-SX-X-Na.

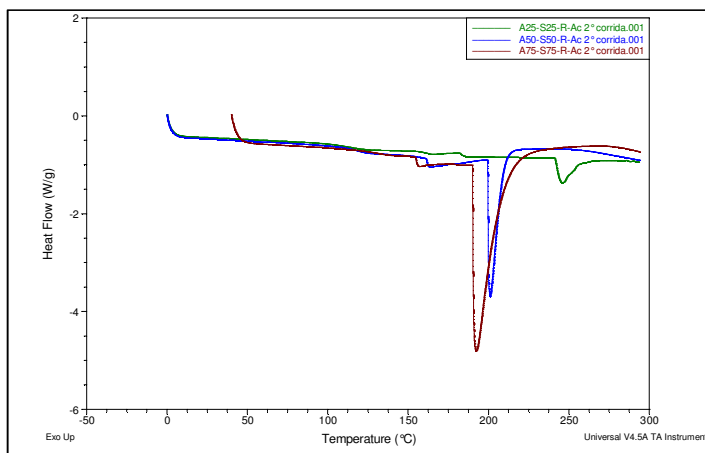


Figura Anexo D - 85: Sobreposição das curvas DSC das amostras da série A25/50/75-S25/50/75-R-Ac.

## ANEXO E. Dados de ensaio de inchamento e absorção de água

Tabela Anexo E- 1: Dados de ensaio de inchamento e absorção de água das membranas reticuladas.

Id. material	Temp. (°C)	Dados Picnômetro						Dados amostra pré-teste						Dados amostra pós-teste					
		M <sub>p</sub> (g)	M <sub>psa</sub> (g)	M <sub>h</sub> (g)	T <sub>h1</sub> (°C)	V <sub>p</sub> (mL)	M <sub>a1</sub> (g)	M <sub>psa1</sub> (g)	V <sub>a1</sub> (mL)	T <sub>h2</sub> (°C)	M <sub>a2</sub> (g)	WU (%)	WU <sub>m</sub> (%)	M <sub>psa2</sub> (g)	T <sub>h3</sub> (°C)	V <sub>a2</sub> (mL)	SW (%)	SW <sub>m</sub> (%)	
A25-S25-R-H	35	25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0892	51,7895	0,0621	26,9	0,0936	+5%	+3%	51,7951	27,1	0,0595	-4%	-5%	
A25-S25-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0932	51,7820	0,0800	26	0,0933	0%	0%	51,7811	26,9	0,0747	-7%		
A50-S25-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0905	51,7888	0,0670	26,5	0,0917	+1%	0%	51,7820	27,0	0,0714	+7%	+2%	
A50-S25-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0896	51,7834	0,0756	25,9	0,0888	-1%		51,7773	26,9	0,0740	-2%		
A75-S25-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0855	51,7804	0,0766	25,6	0,0880	+3%	+3%	51,7721	27,0	0,0777	+1%	+2%	
A75-S25-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0925	51,7947	0,0679	25,8	0,0948	+2%		51,7882	26,9	0,0691	+2%		
A50-S50-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0866	51,7704	0,0829	26,3	0,0885	+2%	+2%	51,7658	27,0	0,0845	+2%	+1%	
A50-S50-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0856	51,7855	0,0702	25,8	0,0865	+1%		51,7791	26,9	0,0699	-1%		
A75-S75-R-H	60	25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0945	51,7897	0,0729	26,1	0,1586	+68%	+78%	51,7760	26,9	0,1453	+99%	+112%	
A75-S75-R-H		25,8999	51,7608	25,8609	27,1	25,9521	0,0879	51,7912	0,0675	25,7	0,1660	+89%		51,7784	26,8	0,1510	+124%		
A25-S25-R-H		25,9000	51,7565	25,8565	28,6	25,9588	0,1092	51,7876	0,0784	28,6	0,1157	+6%	+4%	51,8095	26,8	0,0761	-3%	-5%	
A25-S25-R-H		25,8997	51,7736	25,8739	25,5	25,9540	0,1026	51,7983	0,0788	25,4	0,1042	+2%		51,8027	25,8	0,0733	-7%		
A50-S25-R-H		25,9000	51,7565	25,8565	28,6	25,9588	0,1107	51,7768	0,0908	28,6	0,1158	+5%	+1%	51,7933	26,8	0,0925	+2%	-1%	
A50-S25-R-H		25,8997	51,7736	25,8739	25,5	25,9540	0,1054	51,7825	0,0982	25,3	0,1032	-2%		51,7823	25,6	0,0941	-4%		
A75-S25-R-H		25,9000	51,7565	25,8565	28,6	25,9588	0,1082	51,7758	0,0974	27,5	0,1236	+14%	+11%	51,7870	26,8	0,1066	+9%	+8%	
A75-S25-R-H		25,8997	51,7736	25,8739	25,5	25,9540	0,1012	51,7949	0,0815	25,3	0,1100	+9%		51,7960	25,6	0,0872	+7%		
A50-S50-R-H	85	25,9000	51,7565	25,8565	28,6	25,9588	0,1057	51,7831	0,0875	27,5	0,1368	+29%	+27%	51,7775	26,8	0,1294	+48%	+43%	
A50-S50-R-H		25,8997	51,7736	25,8739	25,5	25,9540	0,1022	51,7988	0,0793	25,2	0,1280	+25%	+150%	51,7924	25,6	0,1089	+37%	+175%	
A25-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0968	51,8025	0,0699	24,5	0,1044	+8%	+9%	51,7981	25,7	0,0739	+6%	+10%	
A25-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0979	51,8051	0,0690	24,4	0,1069	+9%	+10%	51,7963	25,7	0,0782	+13%	+6%	
A50-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0967	51,8056	0,0680	24,3	0,1059	+10%	+10%	51,7988	25,7	0,0747	+10%	+6%	
A50-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0986	51,7973	0,0782	24,3	0,1095	+11%		51,7979	25,7	0,0792	+1%	+24%	
A75-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0907	51,7850	0,0712	26	0,1074	+18%	+20%	51,7905	25,7	0,0845	+19%	+24%	
A75-S25-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0965	51,8010	0,0724	24,3	0,1180	+22%		51,7920	25,7	0,0936	+29%		
A50-S50-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0942	51,7914	0,0797	24,3	0,6751	+617%	+667%	51,7907	25,7	0,6538	+720%	+965%	
A50-S50-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0980	51,8118	0,0598	24,8	0,8011	+717%		51,7885	25,7	0,7830	+1210%		
A75-S75-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,1009	51,7954	0,0791	24,8	0,2802	+178%	+227%	51,8104	25,7	0,2379	+201%	+223%	
A75-S75-R-H		25,9000	51,7734	25,8734	24,8	25,9488	0,0977	51,7776	0,0944	24,7	0,3682	+277%		51,8114	25,7	0,3252	+244%		

---

Na qual:

- $M_p$  = Massa do picnômetro (g);
- $M_{pa}$  = Massa do picnômetro com água (g);
- $M_h$  = Massa de água contida no picnômetro (g) (parâmetro calculado);
- $T_{h1}$  = Temperatura da água 1 (°C);
- $V_p$  = Volume do picnômetro (mL) (parâmetro calculado);
- $M_{a1}$  = Massa da amostra seca (g);
- $M_{pha1}$  = Massa do picnômetro com água e amostra (g);
- $V_{a1}$  = Volume da amostra seca (mL) (parâmetro calculado);
- $T_{h2}$  = Temperatura da água 2 (°C);
- $M_{a2}$  = Massa da amostra pós-teste (g);
- $WU$  = Absorção de água (%) (parâmetro calculado);
- $WU_m$  = Absorção de água média (%) (parâmetro calculado);
- $M_{pha2}$  = Massa do picnômetro com água e amostra pós-teste (g);
- $T_{h3}$  = Temperatura da água 3 (°C);
- $V_{a2}$  = Volume da amostra pós-teste (mL) (parâmetro calculado);
- $SW$  = Inchamento (%) (parâmetro calculado);
- $SW_m$  = Inchamento médio (%) (parâmetro calculado).

## ANEXO F. Tabela de densidade da água em função da temperatura

Tabela Anexo F- 1: Tabela de densidade da água em função da temperatura entre 15 °C e 30 °C.

Décimos Unidades	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	0.999099	0.999084	0.999069	0.999054	0.999038	0.999023	0.999007	0.998991	0.998975	0.998959
16	0.998943	0.998926	0.998910	0.998893	0.998877	0.998860	0.998843	0.998826	0.998809	0.998792
17	0.998774	0.998757	0.998739	0.998722	0.998704	0.998686	0.998668	0.998650	0.998632	0.998613
18	0.998595	0.998576	0.998558	0.998539	0.998520	0.998501	0.998482	0.998463	0.998444	0.998424
19	0.998405	0.998385	0.998365	0.998345	0.998325	0.998305	0.998285	0.998265	0.998244	0.998224
20	0.998203	0.998183	0.998162	0.998141	0.998120	0.998099	0.998078	0.998056	0.998035	0.998013
21	0.997992	0.997970	0.997948	0.997926	0.997904	0.997882	0.997860	0.997837	0.997815	0.997792
22	0.997770	0.997747	0.997724	0.997701	0.997678	0.997655	0.997632	0.997608	0.997585	0.997561
23	0.997538	0.997514	0.997490	0.997466	0.997442	0.997418	0.997394	0.997369	0.997345	0.997320
24	0.997296	0.997271	0.997246	0.997221	0.997196	0.997171	0.997146	0.997120	0.997095	0.997069
25	0.997044	0.997018	0.996992	0.996967	0.996941	0.996914	0.996888	0.996862	0.996836	0.996809
26	0.996783	0.996756	0.996729	0.996703	0.996676	0.996649	0.996621	0.996594	0.996567	0.996540
27	0.996512	0.996485	0.996457	0.996429	0.996401	0.996373	0.996345	0.996317	0.996289	0.996261
28	0.996232	0.996204	0.996175	0.996147	0.996118	0.996089	0.996060	0.996031	0.996002	0.995973
29	0.995944	0.995914	0.995885	0.995855	0.995826	0.995796	0.995766	0.995736	0.995706	0.995676
30	0.995646	0.995616	0.995586	0.995555	0.995525	0.995494	0.995464	0.995433	0.995402	0.995371

Fonte: (WEAST, 2012).

## ANEXO G. Fluxograma de atividades e ensaios

